SÉRIE A N· 3996
N° D'ORDRE:
4847

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

André KAHANE

PREMIÈRE THÈSE

Recherches expérimentales et théoriques sur les propriétés optiques et la structure de la glace

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 19 novembre 1962 devant la Commission d'examen

MM. R. LUCAS — Président

MATHIEU, MAGAT — Examinateurs

NÉEL — Invité

SÉRIE A N· 3996
N· D'ORDRE
4847

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

André KAHANE

PREMIÈRE THÈSE

Recherches expérimentales et théoriques sur les propriétés optiques et la structure de la glace

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 19 novembre 1962 devant la Commission d'examen

MM.	R. LUCAS	Président
	MATHIEU	Examinateurs
	MAGAT	
	NÉEL	Invité

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen ..... ZAMANSKY

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure
DE BROGLIE	T	Théories physiques
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés
PREVOST	T	Chimie organique
CHAUDRON	T	Chimie appliquée
WYART	T	Minéralogie et Cristal.
TEISSIER	T	Zoologie
MANGENOT	T	Biologie Vég. (Orsay)
AUGER	T	Physique quantique et Relativité
MONNIER	T	Physiologie Générale
PIVETEAU	T	Paléontologie
ROCARD	T	Physique (E.N.S.)
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.)
LAFFITTE	T	Chimie générale
FAVARD	T	Géométrie supérieure
COULOMB	T	Physique du Globe
Mlle COUSIN	T	Biologie Animale (SPCN)
CHRETIEN	T	Chimie minérale
DRACH	T	Zoologie
KASTLER	T	Physique (E.N.S.)
EPHRUSSI	T	Génétique
RIVIERE	T	Géologie SPCN et sédim.
GAUTHERET	T	Biologie Vég. (P.C.B.)
LUCAS R.	T	Recherches Physiques
THOMAS A.	T	Biologie cellulaire
ARNULF	T	Optique appliquée.
MORAND	T	Physique Enseignement
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.)
FORTIER	T	Mécanique exp. des Fluides
DANJON	T	Astronomie
PETIT	T	Biologie maritime
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique
GALLIEN	T	Embryologie
EICHHORN	T	Botanique
DE CUGNAC	T	Biologie Végétale (SPCN)
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie Physique
THELLIER	T	Physique du Globe
L'HERITIER	T	Biologie Générale (Orsay)
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay)
PONCIN	T	Mécanique Générale
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des Nombres
QUELET	T	Chimie Organique
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire
CUVILLIER	T	Micropaléontologie
JUNG	T	Pétrographie
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique
WIEMANN	T	Chimie organique et struc.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay)
VASSY	T	Physique de l'atmosphère
DESTOUCHES	T	Théories Physiques
AMIEL	T	Chimie générale
HOCART	T	Minéralogie et Cristallog.
J.P. MATHIEU	T	Physique (Optique)
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.)
MAY	T	Zoologie (Orsay)
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie
FELDMANN	T	Biologie Végétale marine
GUINIER	T	Physique des Solides (Orsay)
JOST	T	Physiologie comparée
FORTET	T	Calcul des Probabilités et Physique mathématique
SCHWARTZ	T	Calcul diff. et Intégral
CHOUARD	T	Physiologie Végétale
MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.)
BRELOT	T	Calcul diff. et intégral
NORMANT	T	Synthèse organique générale
BENARD	T	Chimie Minérale
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.)
DUGUE	T	Statistiques Mathématiques
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie
ULRICH	T	Physiologie Végétale
MARECHAL	T	Optique théorique et Appl.
KIRRMANN	T	Théories Chimiques
CHADEFAUD	T	Botanique
Mlle LE BRETON	T	Physiologie de la nutri.
SALEM	T	Mathématiques générales
LELONG	T	Applic. de l'analyse à la géométrie
DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie Comp.
EHRESMANN	T	Topologie Algébrique
FRANCON	T	Physique (S.P.C.N.)
GLANGEAUD	T	Géographie phys. et Géologie dynamique
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.)
PISOT	T	Tech. Mathém. de la Phys.
ROCH	T	Géologie
SCHATZMAN	T	Astrophysique
TERMIER	T	Paléontologie stratig.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.)
RIZET	T	Génétique (Orsay)
ROUTHIER	T	Géologie appliquée
Mme TONNELAT	T	Physique Théorique
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.)
SOUCHAY	T	Chimie générale
AIGRAIN	T	Electrotechnique géné.
BRUSSET	T	Chimie systématique
M. LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Mme CHAIX	T	Chimie biologique
Mme HUREL-PY		Biologie Végétale (PCB)
PIAUX	T	Chimie (M.P.C.)
BRUN	T	Mécan. théorique des Fluides
LEDERER	T	Chimie biologique
Mme DUBREIL	T	Mathém. (Agrégation)
Mme LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.)
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.)
COTTE	T	Physique électricité
DUBOIS J.E.	T	Chimie organique
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.)
MICHEL A.	T	Chimie Minérale (Orsay)
OLMER	T	Energétique générale
ROUAULT	T	Electricité (Orsay)
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée
BARCHEWITZ	T	Chimie Physique
BROSSEL	T	Physique atomique
BUSER	T	Physiologie comparée
CAMUS	T	Physiologie Vég. BMPV
CASTAING	T	Physique (Orsay)
CURIEN	T	Minéralo. et Cristallog.
MOYSE	T	Physiologie Végé. (Orsay)
NOIROT	T	Evolution des Etres Org.
PANNETIER	T	Chimie générale (Orsay)
POSSOMPES	T	Zoologie
PULLMANN	T	Chimie théorique
TEILLAC	T	Physique Nucl. et Radioactivité
TONNELAT	T	Biologie Physico-chim.
VILLE	T	Econométrie
WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.)
DODE	T	Chimie (Orsay)
FREYMANN	T	Recherches Physiques
GUINOCHET	T	Biol. Vég. SPCN (Orsay)
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.)
Mlle JOSIEN	T	Chimie S.P.C.N.
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes
ARNOULT	T	Electronique (Orsay)
CHAPELLE	T	Physique (Orsay)
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay)
DENY	T	Mathématiques Géné. Orsay
GERMAIN	T	Mécan. théor. des fluides
LUCAS G.	T	Géologie
ALLARD	T	Chimie Physique
BERTHELOT	T	Phys. Fondamentale des Hautes Energies (Orsay)
BRICART	T	Météorologie et phys. de l'Atmosphère.
Mme ALBE-FESSARD	T	Psychophysiologie
FRIEDEL	T	Physique des Solides (Ors)
M. JULIA		Etudes des Moléculaires naturelles complexes
LENDER	T	Biol. Animale (SPCN) Orsay
MAGAT		Physico-chimie des radio-éléments
Mlle QUINTIN	T	Electrochimie
MONOD	T	Chimie du métabolisme
BENOIT	T	Physiol. Anim. (Orsay)
DE POSSEL	T	Analyse numérique
CHARLOT	T	Chimie analytique
HAISSINSKY	T	Radiochimie
LEMEE	T	Physiol. Vég. BMPV (Orsay)
GUERIN	T	Chimie M.P.C. (Orsay)
CHATELET M.	T	Chimie (P.C.B.)
JEAN	T	Physique Nucléaire (Orsay)
MATTLER	T	Physique S.P.C.N.
MICHEL L.		Phys. Théor. des Htes Energies (Orsay)
BERGERARD	T	Zoologie (Orsay)
BERTEIN	T	Electronique (Orsay)
BOUISSIERES		Chimie des Radioéléments (Orsay)
Mme COUTURE	T	Thermodynamique et Méc. Physique
ELLENBERGER	T	Géologie appli. s/le terr.
FRANC		Biol. Animale (P.C.B.)
SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay)
STOLKOWSKI		Physiologie générale
ACHER		Chimie Biol. (Orsay)
BAUDOIN		Biologie animale P.C.B.
BEAUMONT		Biologie animale SPCN
BLAMONT	T	Géophysique Ionosphère
BOURREAU		Botanique
CURIE D.		Physique (M.G.P.)
DURAND-DELGA		Géologie
FREON	T	Chimie organique (Orsay)
HELLER	T	Physiologie végétale
TORTRAT	T	Calcul des Probabilités
CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.)
MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.)
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appl. à la Chim. Théor. et à la Phys. Nucléaire
Mlle FOURCHOY		Biol. Végétale (SPCN)
Mme CHOQUET-BRUHAT	T	Méc. Analytique et Méc. céleste
Mlle VEIL		Physiologie Générale
LWOFF	T	Microbiologie
SIESTRUNCK	T	Mécan. Phys. et Expérim.
LACOMBE	T	Métallur. des métaux Nucl.
BROCHARD	T	Physique P.C.B. (Orsay)
CABANNES	T	Mécanique générale
LESIEUR	T	Mathématiques MPC (Orsay)
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay)
CAIRE		Géographie phys. et Géol. Dynamique
COMOLET	T	Mécanique des Fluides
CORABŒUF		Physiologie Animale
DELLOUE		Physique de l'exosphère
GORENFLOT		Botanique II (Orsay)
HOUILLON		Biologie Animale P.C.B.
JULLIEN J.		Chimie P.C.B.
MALGRANGE	T	Tech. Math. de la Phys.
OLIVIER		Antropologie
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay)
BLANC-LAPIERRE		Physique ENS. (Orsay)
CHEVAUGEON	T	Botanique (Orsay)
KAHANE	T	Mathématiques (Orsay)
SAMUEL	T	Mathématiques ENS féminine
KOURGANOFF	T	Astronomie (Orsay)
THIRY	T	Mécanique céleste

Secrétaire Général ..... R. POULLAIN

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur Mathieu qui m'a guidé et conseillé tout au long de cette étude.

Je remercie Monsieur le Professeur Lucas, Directeur du Laboratoire des Recherches Physiques à la Sorbonne, qui m'a permis de poursuivre ces recherches dans son laboratoire et qui m'a encouragé par l'intérêt qu'il a toujours porté à mon travail.

Je suis très reconnaissant à Monsieur Kara de la manière dont il m'a aidé, avec bienveillance et efficacité, à résoudre les problèmes matériels auxquels je me suis heurté.

Je remercie également Monsieur Poulet qui m'a souvent donné de précieuses indications et qui a bien voulu apporter d'utiles corrections à mon manuscrit.

La partie expérimentale de mon travail n'aurait pu être menée à bien sans l'habileté des techniciens du laboratoire parmi lesquels je remercie particulièrement Messieurs Quenonne et Lachaud.

J'ai enfin trouvé à Grenoble, pendant la dernière année de travail consacrée à ma thèse, un accueil très réconfortant. Je remercie, en particulier, Monsieur le Professeur Néel, Membre de l'Institut, et Monsieur le Professeur Soutif sous la direction desquels j'ai exercé mes fonctions d'enseignement et qui ont bien voulu s'intéresser à mon travail.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538117_0032

CHAPITRE I

INTRODUCTION

1 - PHYSIONOMIE DE LA GLACE

Ouvrant les travaux d'un colloque sur les propriétés physiques de l'eau et de la glace, en novembre 1957, le Professeur Bernal (1) distinguait trois étapes dans l'étude moderne de la glace :

- D'abord, l'analyse de sa structure par Barnes (2) en 1929.

- Ensuite, la mise en évidence du rôle de la liaison hydrogène par Bernal et Fowler (3) en 1933.

De ces premières étapes, se dégage l'image du "premier ordre" de la structure de la glace : un arrangement tétraédrique des molécules d'eau liées par des liaisons hydrogène.

- Enfin, pour retoucher et préciser ce modèle, l'étude des phénomènes du "second ordre" dans laquelle réside le nouvel intérêt de la glace.

C'est à ces phénomènes que peuvent se rattacher nos études du spectre de diffusion (effet Raman) et de la biréfringence de la glace entre O° C et - 190°C. L'interprétation de nos résultats est liée aux propriétés de la glace dans différents domaines ; nous nous proposons, dans ce premier chapitre, de les passer rapidement en revue.

A - STRUCTURE DU RESEAU DE LA GLACE

Au voisinage de O°C, la forme stable de la glace est hexagonale, de symétrie D_{6h}^{4} . La structure du réseau a été déterminée en 1929 par W.H. Barnes (2). Chaque atome d'oxygène est au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont occupés par ses premiers voisins. La structure peut être décrite par la maille élémentaire et par le motif formé de quatre atomes (fig. 1a).

La distance entre atomes voisins est de 2,76 Å environ à O°C. La figure 1b représente une vue d'ensemble du réseau ; on distingue les liaisons parallèles à l'axe Oz que nous appelerons, par la suite, liaisons "verticales" et les autres liaisons ou liaisons "obliques" qui forment, entre elles, les "feuillets" de polygones gauches.

Les longueurs des liaisons des deux types ne sont, en fait, pas strictement égales, ce dont nous reparlerons au chapitre VIII.

Barnes avait situé les protons au milieu des liaisons entre atomes d'oxygène voisins, Bernal et Fowler (3) ont, au contraire, défini la position des protons par les règles suivantes :

1) il existe un proton sur chaque liaison O-O à 0,96 Å d'un atome d'oxygène et à 1,80 Å de l'autre ;

2) autour d'un atome d'oxygène, deux protons sont à une distance de 0,96 Å, les deux autres à 1,80 Å.

Cela signifie que la molécule d'eau reste individualisée dans la glace (comme le montre la comparaison des spectres Raman ou I. R. de la glace, de l'eau et de la vapeur d'eau) et qu'il s'établit entre atomes d'oxygène voisins une "liaison (par) hydrogène". La glace, d'après Bernal et Fowler, a "une structure cristalline par la position des molécules, vitreuse par leur orientation".

Cette représentation de la glace a été précisée par Pauling (4) sur la base des mesures expé-

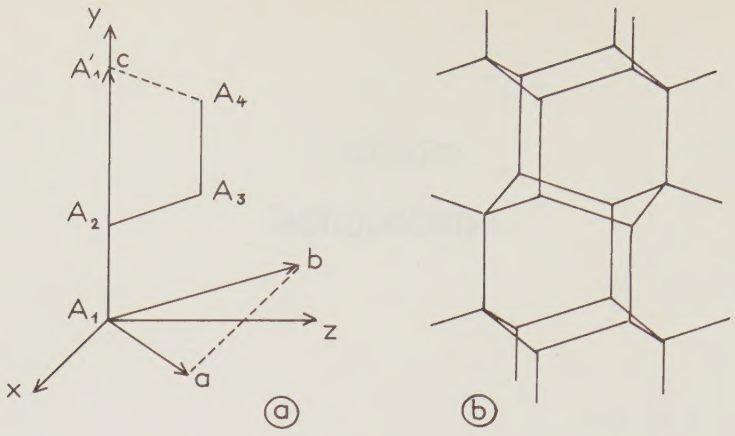

Figure 1 - Représentation du réseau de la glace.

a) Maille et motif du réseau

$$\text{Maille} \begin{cases} \vec{a} & (a\sqrt{2}/\sqrt{3} \; ; \; a\sqrt{2} \; ; \; 0) \\ \vec{b} & (-a\sqrt{2}/\sqrt{3} \; ; \; a\sqrt{2} \; ; \; 0) \\ \vec{c} & (0 \; ; \; 0 \; ; \; 8a/3) \end{cases} \qquad \text{Motif} \begin{cases} A_1 & (0 \; ; \; 0 \; ; \; 0) \\ A_2 & (0 \; ; \; 0 \; ; \; a) \\ A_3 & (0 \; ; \; 2a\sqrt{2}/3 \; ; \; 4\ a/3) \\ A_4 & (0 \; ; \; 2a\sqrt{2}/3 \; ; \; 7\ a/3) \end{cases}$$

b) Vue d'ensemble d'une portion du réseau.

rimentales de l'entropie de la vapeur d'eau faites par Giauque et Stout (5) en 1936. Giauque et Stout calculent à partir de mesures calorimétriques très précises la variation d'entropie de H_2O entre O°K et 298,10°K, 760 mm de mercure $S^\circ_{298,10} = 44,28 \pm 0,05$ cal. deg^{-1}. mole^{-1}. et comparent ce résultat à la valeur obtenue, à partir des données spectroscopiques, par Giauque et Ashley (6) et Gordon (7) : $S'^\circ_{298,10} = 45,10$ cal. deg^{-1}. mole^{-1}.

La différence entre les deux déterminations 0,82 cal. deg^{-1}. mole^{-1}. ne peut être attribuée ni aux erreurs expérimentales, ni aux incertitudes théoriques.

Pauling en donne l'interprétation en l'attribuant à l'entropie résiduelle de configuration de la glace à O°K. Si W_o est, à O°K, le nombre de configurations possibles d'un cristal comptant N (nombre d'Avogrado) molécules, l'entropie résiduelle molaire est $S_o = k \log W_o$. Pauling calcule W_o de la manière suivante :

- Sur l'une des 2 N liaisons O-O, un proton a deux positions possibles ce qui donne, en tout, 2^{2N} configurations ; mais, si l'on observe les atomes d'oxygène, autour de l'un deux, il y a 16 entourages possibles dont 6 seulement sont compatibles avec les règles de Bernal et Fowler. 3/8 des configurations sont donc acceptables au niveau de chaque atome d'oxygène, donc, en tout, $(3/8)^N$. Ainsi,

$$W_o = 2^{2N} \left(\frac{3}{8}\right)^N = \left(\frac{3}{2}\right)^N \text{ et } S_o = k\ N \log_e \left(\frac{3}{2}\right) = 0,802 \text{ cal. deg}^{-1}\text{. mole}^{-1}.$$

L'hypothèse de Pauling, souvent remise en discussion, n'a jamais été infirmée par les études ultérieures : diffraction des rayons X, des électrons, des neutrons, résonance nucléaire, polarisation du spectre Raman ou IR, etc ...

La structure hexagonale décrite plus haut n'est pas la seule forme cristalline de la glace sous pression normale. Par condensation de la vapeur d'eau entre -80°C et -120°C, de nombreux auteurs ont mis en évidence une phase cubique, et, au-dessous de -120°C, une structure amorphe (pour une revue d'ensemble, voir Blackman et Lisgarten (8) et plus récemment Dowell et Rinfret (9)).

B - ENERGIE DE LIAISON

La "liaison hydrogène" a été étudiée depuis longtemps dans l'eau et dans la glace (10) (11) ; (pour une revue d'ensemble de la question voir Hydrogen Bonding (12)). De nombreux modèles, plus

ou moins compliqués ont été proposés pour représenter l'énergie de liaison dans la glace. Nous ferons, dans la suite, souvent allusion au modèle de Bjerrum (13). Dans ce modèle (fig. 2a), la molécule est représentée par un ensemble de quatre charges, deux positives, deux négatives, situées sur les liaisons à 0,99 Å du centre. La valeur absolue des charges, ajustée pour reproduire le moment dipolaire de la molécule, est q = 0,171 e où e est la charge de l'électron.

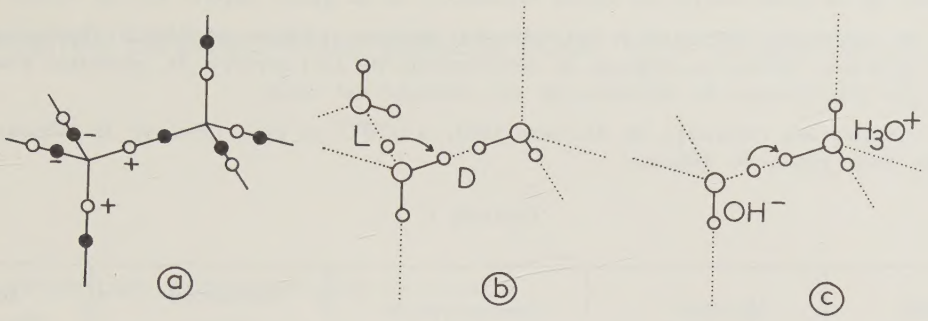

Figure 2 -

a) Modèle de Bjerrum de la molécule d'eau dans la glace
b) Défauts de Bjerrum, L : liaison libre, D : liaison doublement occupée
c) Défauts ioniques OH^- et H_3O^+

Nous étudierons l'énergie de liaison dans la glace au chapitre VIII.

C - DYNAMIQUE DU RESEAU

La représentation du réseau par un modèle mécanique a été peu exploitée. Pour les fréquences acoustiques nous décrivons, au chapitre V, les études de Penny (14) et Forslind (15) ; dans le domaine optique, l'étude de Miller (16) porte seulement sur la glace cubique ; celle de Kyogoku (17) sera discutée au chapitre VI.

Du point de vue expérimental, dans le domaine acoustique, l'étude des constantes élastiques n'a été faite qu'au voisinage de 0°C (voir par ex. Stephens (18)) ; dans le domaine optique, le spectre de la glace dans l'IR lointain n'a été exploré que par Cartwright (19) en 1935 et les études du spectre Raman de basse fréquence, peu nombreuses, sont assez imprécises.

Nous avons repris l'étude de ces questions dans les chapitres IV, V et VI.

D - DYNAMIQUE DES PROTONS

Les moyens d'investigation sont ici extrèmement nombreux : spectres Raman et I.R. de haute fréquence (voir chap. III), relaxation mécanique (Kneser, Magun et Ziegler (20), Bass (21)), résonance magnétique nucléaire (Bloembergen, Purcell et Pound (22), Kume (23)), diffraction des neutrons (Zajac (24)).

Les renseignements quantitatifs les plus complets sont donnés par les études électriques : constantes diélectriques et conductivité électrique à haute et basse fréquences étudiées entre 0° et -60°C environ sur la glace pure, la glace dopée (en FH, FNH_4, KOH etc...) et D_2O. Nous reparlerons de ces travaux au chapitre VIII ; donnons seulement ici une vue d'ensemble des résultats :

- Les molécules d'H_2O sont individualisées à toute température mais se dissocient et se reforment sans arrêt.

- Deux mécanismes sont responsables de cette instabilité :

1) la diffusion des protons par pivotement des molécules et création de défauts de valence (ou défauts de Bjerrum) de deux types L (liaisons libres) ou D (liaisons doublement occupées) (fig. 2b)

2) la diffusion des protons par glissement sur une liaison O——O et création de défauts ioniques OH^- et H_3O^+ (fig. 2c).

- Au voisinage de 0°C, les mécanismes de relaxation sont attribués essentiellement à la diffusion des défauts de Bjerrum : on doit noter que l'énergie d'activation de diffusion de la glace

pure est voisine de 0,6 eV pour la relaxation diélectrique, la relaxation mécanique, la résonance magnétique (relaxation spin-réseau) et la conductivité en haute fréquence, ce qui traduit clairement l'existence d'un mécanisme commun. La valeur élevée de la constante diélectrique statique ($\varepsilon_z = 112$, $\varepsilon_{xoy} = 96$) au voisinage de 0°C, s'explique également par la possibilité de réorientation des molécules d'eau dans le réseau. L'énergie d'activation de diffusion des défauts de Bjerrum (déduite de l'étude de la conductivité en haute fréquence de la glace dopée) est de 0,235 eV.

- Au contraire, le transfert des protons dans la création de défauts ioniques se fait par effet tunnel si bien que, lorsqu'on néglige la déformation de la barrière de potentiel avec la température, l'énergie d'activation de diffusion de ces défauts est nulle.

- D'après les résultats de Jaccard (25), à -10°C on peut dresser le tableau (tab. 1) caractérisant les deux types de défauts.

Tableau 1

-10°C	Mobilité	Concentration	Diffusion totale	Energie d'activation
Défauts de valence	2.10^{-4} $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$	7.10^{15} cm^{-3}	$1,4.10^{12}$ $cm^{-1}\ V^{-1}\ s^{-1}$	0,235 eV
Défauts ioniques	2.10^{-1} $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$	$\sim 10^{10}$ cm^{-3}	2.10^{9} $cm^{-1}\ V^{-1}\ s^{-1}$	~ 0

Lorsque la température décroit, l'influence des défauts de valence diminue rapidement : si l'on tient compte essentiellement de l'énergie d'activation, la diffusion des défauts de valence est divisée par 10 à -60°C, par 10^3 à -115°C, par 10^5 à -150°C, tandis que la diffusion des défauts ioniques ne varie pas. Ainsi, le rôle des défauts ioniques devient prédominant à basse température.

2 - PLAN DE NOTRE ETUDE

Le chapitre II est consacré à la description des dispositifs expérimentaux réalisés.

Dans le chapitre III nous rassemblons d'abord les résultats généraux de notre étude du spectre Raman de la glace et les comparons aux études antérieures. Nous décrivons ensuite, plus en détail, les particularités des spectres en lumière polarisée.

Dans le chapitre IV nous interprétons les résultats précédents :

1) pour rendre compte des particularités du spectre de basse fréquence, nous proposons un modèle dynamique simple de la glace et nous appliquons, au réseau cristallin, la méthode des polarisabilités de Long (26).

2) Nous rendons compte de la polarisation des bandes de haute fréquence (vers 3 000 cm^{-1}) à l'aide du modèle de Pauling.

Nous poursuivons, au chapitre V, l'étude dynamique du réseau en calculant les constantes élastiques de la glace à partir d'un modèle plus complexe que celui du chapitre IV et comparons nos résultats aux données expérimentales.

Le chapitre VI est consacré à l'étude comparée des deux modèles dynamiques utilisés dans les chapitres IV et V.

Le chapitre VII concerne l'étude de la biréfringence de la glace. Nous y rappelons les résultats expérimentaux obtenus en collaboration avec Mlle Hotellier (27) ; nous en donnons une interprétation théorique qui conduit à la description d'un modèle de glace constitué de *domaines ferro-électriques à frontière mobile.*

Dans le chapitre VIII, enfin, nous étudions divers problèmes relatifs à la glace en les reliant au modèle proposé au chapitre VII.

CHAPITRE II

DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX RÉALISÉS POUR NOS ÉTUDES DE LA GLACE

1 - FABRICATION DES MONOCRISTAUX DE GLACE

Deux méthodes sont habituellement utilisées pour fabriquer des monocristaux de glace :

1) Dans la première, l'eau purifiée, dégazée, est placée dans un vase métallique maintenu à une température lentement décroissante au voisinage de O°C ; la surface libre du liquide est en contact avec une atmosphère à -20°C. Une pellicule monocristalline se forme en surface puis croit à l'intérieur du vase (Steinemann et Gränicher (28)).

2) Dans la seconde méthode le monocristal est formé dans un tube en matière plastique de 1 ou 2 cm de diamètre, prolongé par un capillaire à l'extrémité duquel se trouve une source de germes. Le tube descend très lentement dans un bain refroidi vers -20°C ; le germe s'oriente d'abord dans le capillaire puis se développe dans le tube (Jaccard (25)).

Nous nous sommes d'abord inspirés de la méthode 1. L'eau utilisée est distillée dans un alambic de cuivre étamé puis dans un appareil de verre à double distillation ; dans le bain de deuxième distillation, on ajoute un peu de permanganate de potassium. L'eau bidistillée est utilisée immédiatement pour la fabrication des monocristaux après un complet dégazage, sous vide.

Nous avons réalisé un appareil voisin de celui qui est décrit dans l'article de Steinemann et Gränicher. Cet appareil comprend une cuve de laiton argentée autour de laquelle peuvent se loger 3 résistances indépendantes (fig. 3a) ; au-dessus de la cuve, l'air est maintenu à une température de -20°C grâce à un serpentin refroidisseur, alimenté par une machine frigorifique de type classique. L'alimentation des résistances est réglée de telle sorte que la température de la cuve décroisse lentement de +10°C à O°C (on pourrait améliorer le dispositif en commandant l'alimentation des résistances par des thermocouples fixés à la cuve).

Nous avons rencontré deux difficultés dans la mise au point de l'appareil :

- en premier lieu, la pellicule initiale formée à la surface de l'eau comportait habituellement plusieurs domaines monocristallins et l'ensemble du glaçon était un agglomérat de monocristaux de dimensions trop petites (inférieures à 1 cm^3) pour l'usage que nous voulions en faire. Cette difficulté a été surmontée en formant un film de cellulose à la surface de l'eau : une goutte de vernis à ongles déposée sur le liquide s'étale rapidement en formant un tel film : la surface libre est ainsi isolée des germes qui se trouvent dans l'atmosphère refroidie, au-dessus du liquide.

- la deuxième difficulté concerne la croissance du monocristal dans la cuve : il faut éviter que, dans cette croissance, le cristal ne se soude aux parois, puis ne se déforme sous la pression de l'eau qui gèle, alors, en vase clos ; les parois du vase doivent donc rester à une température supérieure à O°C ; mais dans ces conditions, il est très difficile d'obtenir un monocristal d'une grande hauteur. Par ce premier procédé, nous avons obtenu plusieurs monocristaux très limpides en forme de demi-boule de 2 à 3 cm de rayon.

Les cristaux ainsi obtenus sont donc relativement petits, leur fabrication est lente (3 ou 4 jours) et aléatoire ; nous avons donc mis au point un nouveau procédé de fabrication plus sûr et à plus grand rendement.

Les monocristaux sont fabriqués dans des boites de matière plastique de 10 cm de diamètre et de 7 cm de hauteur ; au fond des boites est fixé un petit disque d'acier inoxydable relié à un pied de laiton (fig. 3b). Le pied de laiton est en contact avec une plaque métallique refroidie à

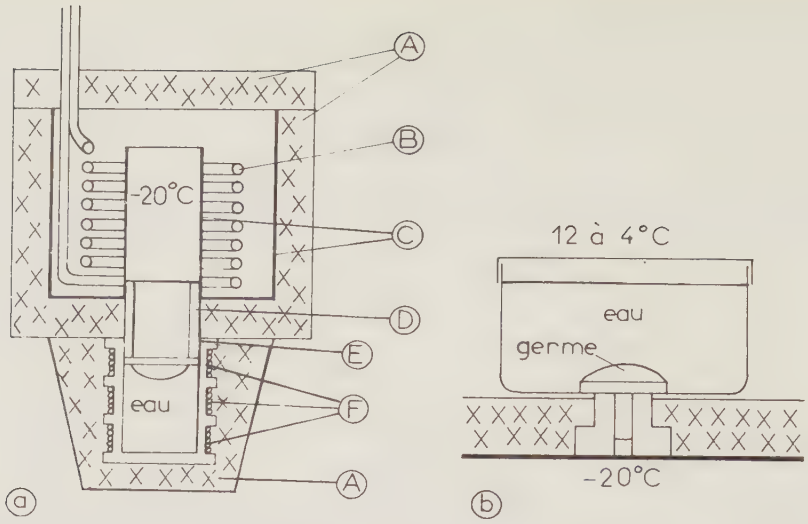

Figure 3 - Dispositifs utilisés pour fabriquer des monocristaux de glace.

a) 1er appareil (coupe)

A - isolant thermique
B - serpentin frigorifique
C - cuve et cheminée en laiton
D - cylindre de jonction en matière plastique
E - cuve de laiton argentée intérieurement
F - résistances chauffantes indépendantes

b) 2ème appareil (coupe)

-20°C par un appareil frigorifique classique ; la boite elle-même est dans une enceinte thermostatée. Un petit monocristal d'axe optique vertical est soudé sur le disque d'acier préalablement refroidi puis il est recouvert d'eau pure, dégazée, fraîche. L'enceinte thermostatée est maintenue à une température décroissant en quatre jours de 12 à 4°C.

La plaque métallique, de 40 cm sur 60 cm, est recouverte d'un isolant dans lequel sont ménagés les logements des pieds de cinq cuves ; l'enceinte est refroidie à travers l'isolant par la plaque et réchauffée par des lampes noires sousvoltées, dont le circuit est commandé par un thermomètre à contact. Pour éviter la création de zones troubles dans le cristal, pendant la marche du groupe refroidisseur les lampes fonctionnent sans arrêt afin que le cristal ne puisse croître pendant cette période.

Dans ces conditions, nous avons obtenu régulièrement en une semaine 3 ou 4 monocristaux très limpides de 8 cm de diamètre et de 5 cm de hauteur. Par ce même procédé, nous avons aussi obtenu, à partir d'une eau mère à 5 gr. de FNH_4 par litre d'eau, des cristaux enrichis en fluorure d'ammonium. En fin de formation, l'eau mère est très concentrée en FNH_4 et il se forme des couches stratifiées toujours monocristallines.

2 - MANIPULATION ET PRESENTATION DES CRISTAUX POUR L'EFFET RAMAN

Tous nos cristaux ont été taillés et mis en cuve à l'intérieur d'une boite à gants *, à parois de bois épaisses, à double glace pour l'observation et pour l'éclairement.

Le refroidissement est produit par l'évaporation d'azote liquide envoyé périodiquement dans une gouttière interieure à la boite. La meilleure température de travail, pour la glace, et non pour les mains de l'opérateur, est -30°C. A cette température les monocristaux s'"épluchent" à l'aide d'une lame de rasoir comme la paraffine et il est possible de les polir au papier émeri très fin, puis à la peau de chamois. Pour avoir des spectres Raman de bonne qualité -surtout au voisinage des raies excitatrices - il a fallu réaliser cette taille et ce polissage avec beaucoup de soin et faire

* Fabriquée au Laboratoire des Recherches Physiques.

fabriquer des cuves d'observation spéciales. Pour la taille, nous avons logé les cristaux dans un cadre en acier inoxydable (fig. 4a) dans lequel il est plus facile d'obtenir des faces très bien polies et qu'il est facile d'habiller de papier noir pour limiter la lumière parasite ; nous avons pu éliminer presque complètement la diffusion par les défauts de surface.

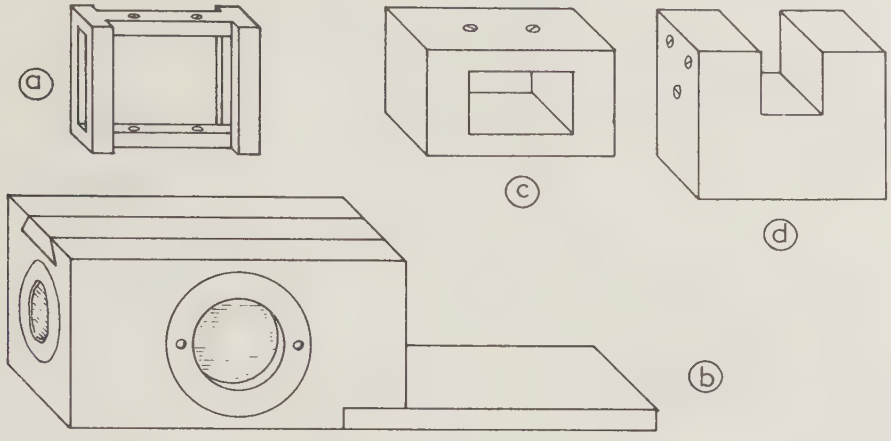

Figure 4 -

a) cadre pour loger les monocristaux } (Effet Raman)
b) cuve pour l'immersion des cristaux }
c) cadre pour loger les cristaux (biréfringence)
d) étrier pour tailler des cristaux en cubes (constantes élastiques).

Le cadre et le monocristal sont logés dans une cuve en acier inoxydable à 4 fenêtres planes en plexiglas maintenues par des bagues circulaires (fig. 4b). L'étanchéité est assurée par des joints en téflon. Dans cette cuve, le cristal est immergé (ce qui diminue la lumière parasite due aux réflexions multiples) dans un mélange de 2-méthyl-pentane (4/5) et de 2-méthyl-butane (1/5).

Après de nombreux essais - en particulier l'utilisation du méthylcyclohexane jusqu'à sa température de solidification (-126°C)- ce mélange s'est montré très satisfaisant : il ne dissout pas la glace, donc ne corrode pas le cristal ; il reste limpide de 0° à -190°C, formant un verre à partir de -160°C environ ; il est maniable à température ordinaire.

3 - DISPOSITIF DE REFROIDISSEMENT A BASSE TEMPERATURE

Ce dispositif (fig. 5) est inspiré de celui de Bouttier (29), complété par Mme Marchand (30). Il en diffère essentiellement par ses plus grandes dimensions, l'amélioration du circuit de refroidissement et du système thermostatique.

L'enceinte refroidie est un bloc de laiton percé de canaux disposés de manière à assurer un bon rendement du refroidissement ; l'azote liquide est aspiré au fond d'une bouteille de 25 l. à travers le bloc par une pompe qui crée une faible dépression. Dans le bloc, sont logées la cuve en acier (fig. 4b), une chambre manométrique et une lame de laiton porte-thermomètre.

La chambre manométrique est reliée à un contact à mercure qui commande la pompe par l'intermédiaire d'un relais. Des orifices sont ménagés dans le bloc, en face des fenêtres de la cuve et un logement est prévu sur les orifices latéraux pour placer des polaroïds de 4 cm de diamètre ; le vase Dewar, transparent, porte en bout une double fenêtre plane dans la direction de l'observation. Pour les études de biréfringence ou de constantes élastiques, les vases Dewar utilisés possèdent, en outre, deux autres doubles fenêtres planes latérales.

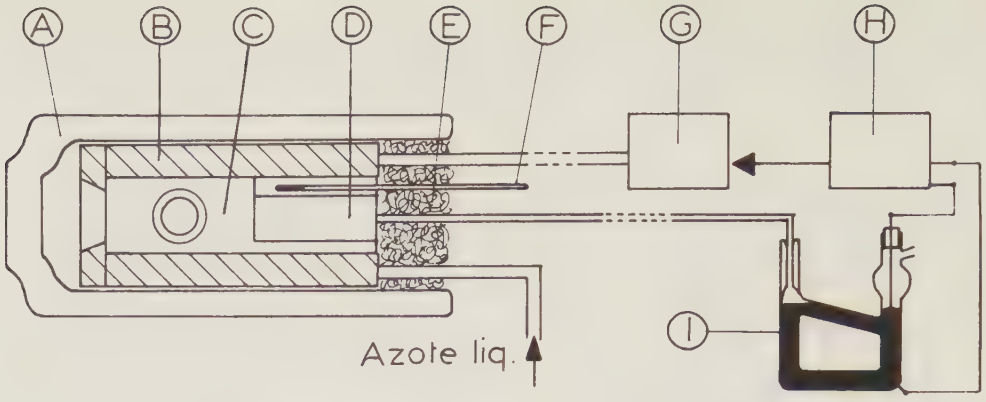

Figure 5 - Dispositif thermorégulé pour l'observation des cristaux

A - Vase Dewar
B - Bloc refroidi
C - Cuve à immersion
D - Chambre manométrique
E - Isolant thermique
F - Thermomètre dans son logement
G - Pompe aspirante
H - Relais
I - Contact à mercure

Le volant thermique est assuré par la masse du bloc refroidisseur (environ 5 kg) et la sensibilité du régulateur permet d'assurer une stabilité de température très satisfaisante ($\Delta t < 0,2°C$) sauf lorsque la pression atmosphérique varie au cours d'une expérience. Ceci n'a pas été gênant puisque pour les expériences longues (effet Raman), la valeur de t n'est pas critique et pour les autres expériences - constantes élastiques ou biréfringence - la stabilisation de température n'est pas nécessaire pendant plus d'une heure.

La consommation d'azote à - 100°C est voisine de 15 l par 24 h. et à -190°C de 40 l par 24 h. Un double tube permet de vider les bouteilles d'azote dans la bouteille en service sans ébranler le montage.

4 - MONTAGE POUR L'EFFET RAMAN

La cuve, placée dans le bloc refroidisseur, est éclairée latéralement par deux lampes Gallois basse pression à travers deux condenseurs de verre. Dans les études en lumière polarisée, les polaroïds sont placés - comme nous avons indiqué - à l'intérieur du bloc refroidisseur sans que leurs qualités de dichroïsme semblent affectées par le refroidissement.

L'image du cristal éclairé par les arcs (fig. 6) est projetée sur la fente du spectrographe ; un prisme de Wollaston permet de séparer les images correspondant aux vibrations diffusées polarisées suivant Ox ou suivant Oz. Le spectrographe utilisé est un spectrographe Huet à deux prismes de 30 cm de hauteur, ouvert à f/2, de dispersion 25 Å/mm au voisinage de 4 500 Å. Les spectres ont été enregistrés sur plaques Gevaert spéciales pour effet Raman. La durée des poses a varié de 2 h à 90 heures ; des spectres ont été réalisés à toutes températures entre 0° et -190°C.

5 - DISPOSITIFS SPECIAUX POUR L'ETUDE DE LA BIREFRINGENCE

L'étude de la biréfringence de la glace a été faite en collaboration avec Mlle Hotellier ; les méthodes et les résultats de cette étude ont été décrits dans son mémoire pour l'obtention d'un diplôme d'études supérieures (31). Nous donnons ici quelques indications sur ce travail qui s'intègre dans notre étude générale de la glace.

Les monocristaux utilisés dans cette étude (glace ou glace enrichie en FNH_4) ont été fabriqués par la deuxième méthode que nous avons décrite. La taille des cristaux se fait en logeant un glaçon

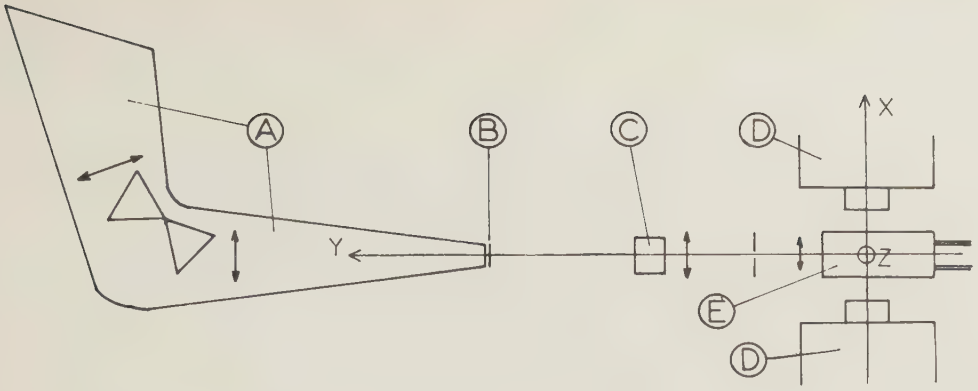

Figure 6 - Montage pour étude de l'effet Raman

A - Spectrographe
B - Double lame demi-onde
C - Prisme de Wollaston
D - Boîtes à lumière et lampes
E - Dispositif thermorégulé d'observation

dans un cadre en acier inoxydable à faces parallèles et en prenant appui sur ces faces pour assurer le parallélisme des faces du cristal (fig. 4c).

Le dispositif de thermorégulation à basse température est le même que celui utilisé pour l'effet Raman à quelques détails près, déjà signalés (parag. 3). Dans les études de biréfringence, le cristal n'est pas immergé, la faible diffusion par les faces n'étant pas gênante.

L'étude de la biréfringence a été faite en éclairant en lumière blanche le monocristal placé entre polariseur et analyseur croisés, convenablement orienté, et en formant son image sur la fente d'un spectrographe Toscanarno de Jobin et Yvon. L'observation du spectre cannelé obtenu, permet de suivre l'évolution de la biréfringence en fonction de la température.

6 - DISPOSITIFS SPECIAUX POUR L'ETUDE DES CONSTANTES ELASTIQUES

Cette étude a été faite par Zarembovitch (32) : notre seule contribution a été la taille de plusieurs monocristaux de forme cubique possédant deux faces planes bien parallèles dépolies et deux faces planes polies. La taille, assez délicate, peut se faire en utilisant un étrier en acier inoxydable, permettant d'assurer le parallélisme et l'orthogonalité des faces (fig. 4c).

CHAPITRE III

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DU SPECTRE RAMAN DE LA GLACE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE POLARISATION DES RAIES ET DES BANDES PRINCIPALES

1 - ETUDES ANTERIEURES

Une analyse très complète des études faites en absorption infra-rouge et en diffusion Raman a été faite en 1958 par Ockman (33). Depuis 1958, les principaux travaux en infra-rouge sont ceux de Hornig, White et Reding (34) portant sur l'étude de H_2O, D_2O et HDO, ceux de Giguère et Harvey (35) portant sur des mélanges de H_2O et H_2O_2 solide et enfin ceux de Haas et Hornig(36).

En diffusion Raman, Ockman (33) rappelle les études sur la glace de Raman (1928), Rao (1928), Ganesan et Venkateswaran (1929), Rosetti (1932), Sutherland (1933), Rao (1934), Cabannes et de Riols (1934), Cross,Burnham et Leighton (1937), Hibben (1937), Narayanoswamy (1948), Gross et Val'kov (1950). En 1953, Mathieu (37) attire l'attention sur l'intérêt de l'étude du spectre Raman de la glace en fonction de la température. En 1956, Maisch (38) fait les premières études du spectre Raman en lumière polarisée à -5°C puis Val'kov et Malenkova (39) et Ockman (40) étudient, en outre, ce spectre en fonction de la température.

2 - RESULTATS DE NOTRE ETUDE

Nous avons entrepris notre étude avant d'avoir eu connaissance des travaux de Maisch, Ockman et Val'kov et Malenkova. Compte tenu de ces travaux, nous avons orienté notre effort vers l'analyse du spectre de basse fréquence en lumière polarisée : cette analyse n'avait pas été faite antérieurement car il est difficile de séparer nettement le spectre de basse fréquence du pied de la raie excitatrice.

D'autre part, nous avons également essayé d'étayer nos attributions dans le spectre de haute fréquence (vers 3 000 cm^{-1}) en tenant compte qualitativement de la polarisation des bandes. Enfin, nous avons étudié l'évolution du spectre en fonction de la température, en faisant des poses à des températures très diverses entre 0°C et -190°C.

Dans ce paragraphe nous exprimerons les résultats de cette dernière étude en indiquant l'évolution des principales raies ou bandes (τ_1 et ν_1 : voir nomenclature du tableau 1) en fonction de t (fig. 7) et en montrant l'aspect de spectres typiques à -50, -115 et -175°C (fig. 8).

Nous représentons dans la figure 7 les valeurs mesurées de τ_1 et ν_1 dans une série de neuf spectres. Les durées de poses étaient de 24 heures à chaque palier de température. Les mesures ont été faites au comparateur. La précision sur τ_1 est de ± 2 cm^{-1} de 0°C à -100°C et de ± 1 cm^{-1} de - 100°C à - 195°C. La précision sur ν_1 est de ± 4 cm^{-1} de 0° à - 100°C et de ± 2 cm^{-1} de-100°C à -195°C. La précision sur t est de ± 1°C jusqu'à - 120°C et de ± 4°C de - 140°C à - 190°C.

Nous avons reporté sur la figure 7 les valeurs de τ_1 et ν_1 déterminées par Val'kov et Malenkova (•) et par Ockman (+).

On voit sur la figure 7 une décroissance de ν_1 et une croissance de τ_1 rapides entre 0°C et -100°C, puis, plus lentes entre-100°C et - 190°C. On peut comparer cette évolution à la loi anormale de dilatation de la glace (Voir Chap. VIII, parag. 7).

Figure 7 - Variations des fréquences ν_1 et τ_1 en fonction de la température.
x valeurs moyennes obtenues dans notre étude
+ valeurs de Ockman
• valeurs de Val'kov et Malenkova

La figure 8 représente une série de trois spectres pris à - 50°C, - 115°C, - 175°C. Les durées des poses sont de trois jours. Le cristal, dont l'axe optique est dirigé suivant Oz, est éclairé en lumière naturelle suivant Ox, observé suivant Oy. Le spectre le plus intense, dans chaque couple de spectres, correspond à la composante polarisée suivant Oz, le moins intense, à la composante polarisée suivant Ox. On voit que la raie τ_1 est toujours très nette et beaucoup plus intense que les autres raies du spectre de basse fréquence ; en revanche, le spectre de haute fréquence ne contient de bandes bien séparées qu'à basse température.

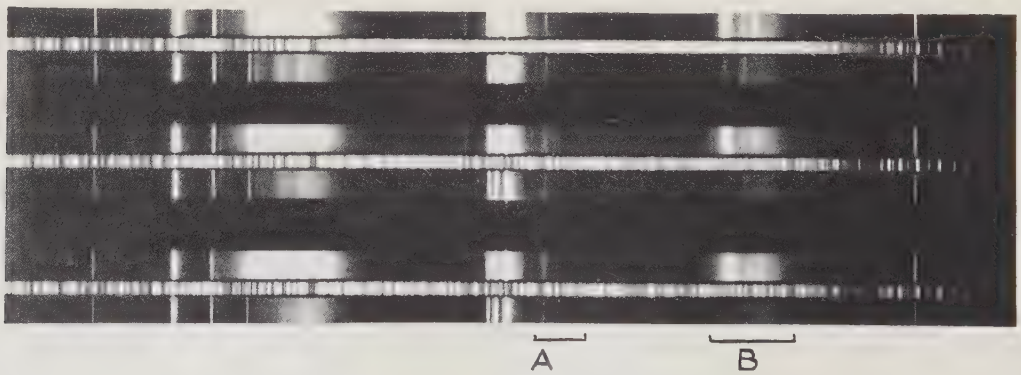

Figure 8 - Reproduction d'une série de spectres Raman de la glace ; de haut en bas à - 175°C, -115°C, - 50°C.
Région A : Spectre de basse fréquence excité par la raie 4358 Å du Mercure
Région B : Spectre de haute fréquence excité par la raie 4046 Å du Mercure

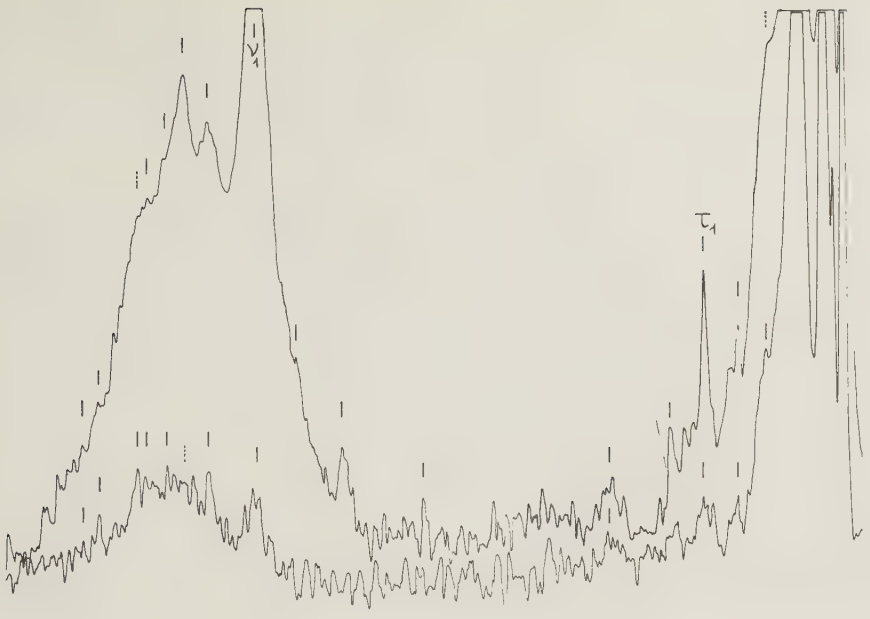

Figure 9 - Enregistrement d'un spectre Raman de la glace en lumière polarisée à - 125°C. Durée de pose 48 heures.

Eclairement E_z
Observation (spectre supérieur I_z
(spectre inférieur I_x

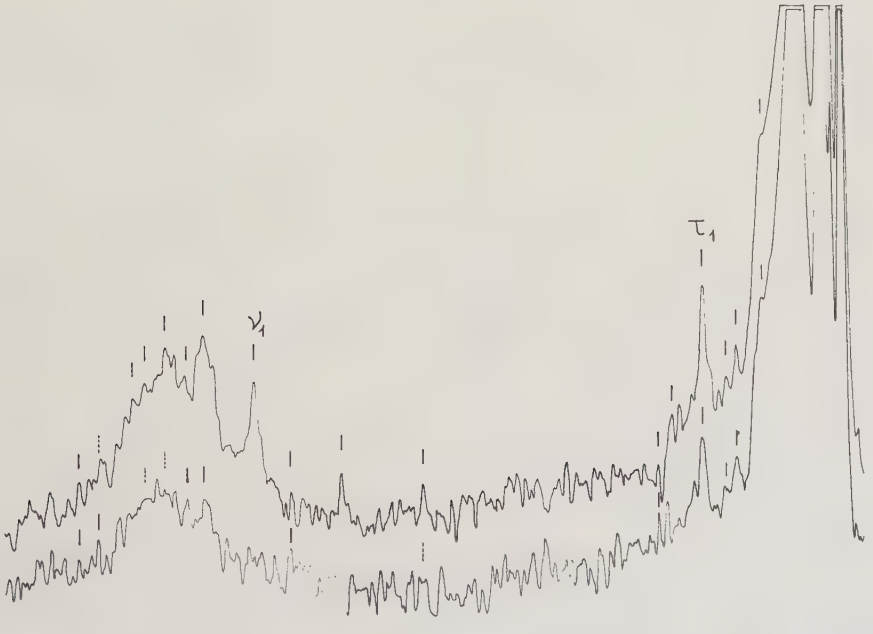

Figure 10 - Enregistrement d'un spectre Raman de la glace en lumière polarisée à - 125°C. Durée de pose 56 heures.

Eclairement E_y
Observation (spectre supérieur I_x
(spectre inférieur I_z

L'analyse complète du spectre de la glace est assez délicate. Nous comparons (tableau 1) nos attributions à celles de Val'kov et Malenkova et à celles de Ockman. Les valeurs que nous indiquons col (1), tableau 1, sont les valeurs moyennes de pointés faits sur plusieurs plaques vers - 125°C. Nous repérons par un petit trait sur les figures 9 et 10 les raies correspondant aux fréquences tabulées en (1). Dans les colonnes (2), (3), (4), (5), nous indiquons les fréquences Raman possibles en supposant que les raies excitatrices agissant sont *4538* Å (1), 4347 Å (2), *4046* Å (3), 4077 Å (4). Nous avons encadré les valeurs probables.

Dans les colonnes (6), (7) et (8) nous faisons figurer nos attributions, celles de Val'kov et Malenkova à - 170°C et celles de Ockman à - 145°C. Nous sommes, dans l'ensemble, en bon accord avec les attributions de Val'kov et Malenkova. Nous pensons que le spectre de basse fréquence est moins riche que ne l'indique Ockman. Sans doute, l'utilisation de la raie de résonance dans des poses longues à basse température permettrait de mieux explorer cette région. Les valeurs trouvées pour ν_1 , ν_2 et ν_3 sont cohérentes avec les résultats des études en infra-rouge de White (41), Giguère et Harvey (35) et Ockman (40). La valeur proposée pour la fréquence de libration ν_R est plus forte que la valeur donnée par ces auteurs, 800 à 840 cm^{-1}.

Mais d'après les études de Haas et Hornig (36) sur H_2O, D_2O et DHO en infra-rouge, les fréquences 3095, 3225 et 3325 (1615) devraient être attribuées non à ν_1 , ν_3 et ν_2 , comme nous l'avons fait ou à ν_1 , ν_3 et 2 ν_2 , comme le propose Ockman, mais à 2 ν_2 , ν_3 et ν_1. L'analyse de la polarisation du spectre que nous faisons dans le chapitre IV semble, cependant, confirmer notre attribution et ne parait pas compatible avec celle de Haas et Hornig. Une étude directe du spectre Raman de H_2O, D_2O et DHO pourrait, sans doute, régler cette question.

3 - ANALYSE DE LA POLARISATION DES RAIES τ_1, ν_1 , ν_2 et ν_3

Plusieurs expériences ont été faites en lumière polarisée ; les conditions d'observation les plus intéressantes sont schématisées dans la figure 11b : l'axe optique du cristal (OZ) est perpendiculaire à la direction d'éclairement (OX) et d'observation (OY).

Dans une première expérience à - 115°C, la durée des poses a été de 56 h et 63 h pour les spectres excités en lumière polarisée, suivant OY et suivant OZ, respectivement. Les spectres obtenus ont été reproduits (42) et une interprétation de la polarisation de la raie τ_1 a été proposée ; nous reprenons et complétons cette interprétation dans le chapitre IV, parag. 1 et 2.

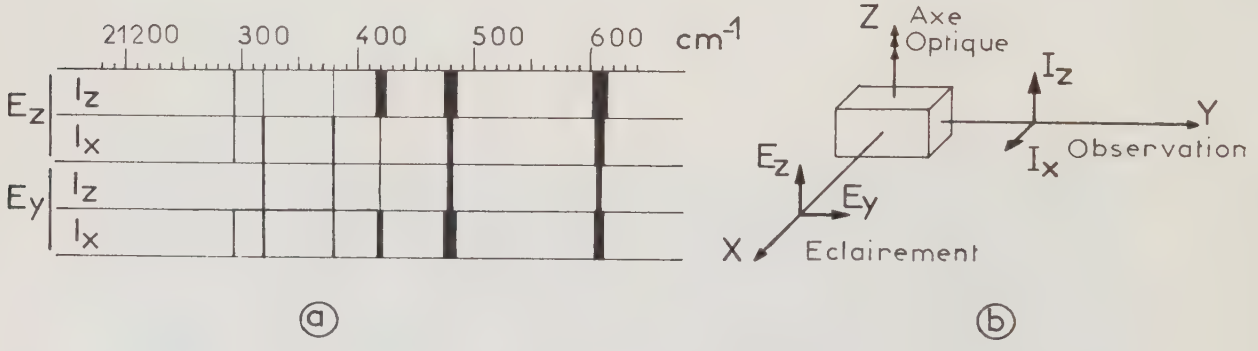

Figure 11 -

a) Polarisation schématique des bandes du spectre Raman de la glace dans la région 21 200 - 21 600 cm^{-1} .

b) Dispositions relatives de la lumière excitatrice de la lumière diffusée et du cristal dans les expériences décrites.

Tableau 1

MESURES	comparaison avec les raies excitatrices				ATTRIBUTIONS		
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
	22 938 (4358 Å)	22 995 (4347 Å)	*24 705* (4046 Å)	24 516 (4077 Å)	-125°C	-170°C	-145°C
22860	78	135	1845	1656	τ ?		68, 83, 100, 152 ν_T ?
22794	144	201	1911	1722	Mercure		
22771	167	224	1934	1745	τ_1'		
22712	226	283	1993	1804	τ_1	230 ω_1	219 ν_T
22641	297	354	2064	1875	τ_2		292 ν_T
22616	322	379	2089	1900	τ ?	310 ω_2	330, 356 ν_T ? ?
22497	441	498	2208	2019	$2\tau_1$		373, 466 ν_T ? ?
22350	588	645	2355	2166	?		566, 659 ν_L
22030	908	965	2675	2486	ν_R		
21830	1108	1165	2875	2686	$\nu_R + \tau_1$		
21712	1226	1283	2993	2804	$\nu_3 - \tau_1$	2990 $\nu_3 - \omega_2$	
21607	1331	1388	3098	2909	ν_1	3099 ν_1	3089
21480	1458	1515	3225	3036	ν_3	3215 ν_2	3215
21421	1517	1574	3284	3095	ν_1'	3285 ν_1'	3302 $\nu_1 + \nu_{T\,b}$
21382	1556	1613	3323	3134	ν_2'	3334 $\nu_1 + \omega_1$	$\nu_3 + \nu_{T\,c}$
21320	1618	1675	3385	3195	ν_2	$\nu_3 + \alpha_1$	3345 $\nu_3 + \nu_{T\,e}$
21295	1643	1700	3410	3221	ν_3'	3417 $\nu_1 + \alpha_2$, ν_2	3410 $\nu_3 + \nu_{T\,b}$
21188	1750	1807	3517	3328	$\nu_3 + \tau_2$?	ν_3'	
21143	1795	1852	3552	3373	$\nu_1 + 2\tau_2$?	3522 $\nu_1 + 2\alpha_1$, $\nu_2 + \alpha_2$	

τ , ν_T , ω représentent les fréquences du réseau
ν_R , ν_L représentent les fréquences de libration
ν_1 , ν_2 , ν_3 représentent les 2 fréquences symétriques et la fréquence antisymétrique de la molécule d'eau.

Dans une expérience ultérieure à - 125°C, la durée des poses a été de 48 h et 56 h pour les spectres excités en lumière polarisée, suivant OZ et suivant OY, respectivement ; les conditions de l'expérience étaient améliorées par l'utilisation de polaroïds (filtres polarisants KS - DEM Käzeman) donnant, entre l'intensité des vibrations transmises, suivant deux directions orthogonales, un rapport de 1/10 000 dans la région 0,45 μ , et possédant, pour la vibration transmise un bon facteur de transmission (T = 0,3) ; d'autre part, la lumière des arcs était assez diaphragmée pour qu'il y ait peu de défauts de convergence.

Nous reproduisons, ci-dessus, les enregistrements (figures 9 et 10), des spectres obtenus. On remarque que :

1) dans les deux spectres, la raie τ_1 est partiellement polarisée : la composante la plus intense du spectre excité en lumière polarisée suivant OY est la composante polarisée suivant OX ; dans l'autre spectre (Ecl. E_z) c'est la composante polarisée suivant OZ. Nous étudierons cette question au chapitre IV parag. 1 et 2.

2) trois raies sont très visibles dans la région 21 600 - 21 300 cm^{-1} ; nous les avons attribuées à ν_1 et ν_3 excitées par la raie du mercure 4046 et à ν_1' satellite de ν_1 excitée par 4078 ; nous avons aussi proposé d'attribuer la raie voisine de ν_1' à la vibration ν_2 excitée par 4358.

L'utilisation de filtres au nitrobenzène ne nous a pas permis de confirmer cette attribution : l'ensemble du spectre est trop affaibli. La comparaison des quatre spectres en lumière polarisée étaie notre attribution déjà proposée, avec prudence, par Val'kov et Malenkova ; en effet, à l'exception du spectre (Ecl. E_z, Obs. I_z), l'intensité de la raie voisine de 21 400 cm^{-1} est *plus forte* que celle qui correspond à ν_1 : il se superpose donc à ν_2' au moins une autre raie dont la polarisation diffère de celle de ν_1 et de ν_1' . Nous situons cette raie à 21 480 cm^{-1} et nous l'attribuons à ν_3 .

Il est difficile d'analyser la bande 21 600 - 21 300 cm^{-1} où se superposent au moins quatre raies larges ν_1 , ν_3 , ν_1' , ν_2 et, un peu plus loin ν_3' excitée par 4 078 et, sans doute ν_2' excitée par 4 347.

Nous pouvons seulement schématiser la polarisation des raies dans la figure 11a. Nous étudierons théoriquement la polarisation de ces raies dans le chapitre IV.

Nota - L'étude détaillée du spectre d'absorption de la glace dans l'I.R. lointain a été récemment faite par Giguère et Arraudeau (communication au Colloque sur les propriétés physiques de la glace - Zurich, Août 1962).

Vers - 100°C des bandes d'absoption sont situées vers : 890, 835, 569, 293, 259, 224, 188, 154, 116, 100 (?), 68-80 (?) cm^{-1}.

CHAPITRE IV

ÉTUDE THÉORIQUE
DE LA POLARISATION DES RAIES DU SPECTRE RAMAN DE LA GLACE

1 - INTERPRETATION DE LA POLARISATION DE LA RAIE τ_1

La raie τ_1 , raie la plus intense du spectre de basse fréquence est sensiblement polarisée dans les spectres que nous avons analysés (voir chap. III, parag. 3). Le tableau 1 résume qualitativement son état de polarisation.

Tableau 1

Lumière excitatrice polarisée suivant		OY	OZ
Lumière diffusée polarisée suivant	OX	Forte	Moyenne
	OZ	Moyenne	Forte

La raie τ_1 apparait donc comme une raie complexe, c'est-à-dire formée par la superposition de plusieurs raies ; nous nous proposons de montrer qu'un modèle mécanique simple du réseau cristallin de la glace permet d'interpréter, de manière satisfaisante, les caractères particuliers de la raie τ_1 .

Dans ce modèle schématique la structure de l'édifice cristallin formé par les atomes d'oxygène correspond à la description du chapitre 1 (parag. 1, A - figure 1). Mais la position des protons reste indéterminée ; nous admettons seulement qu'ils établissent entre atomes d'oxygène voisins une liaison par l'hydrogène présentant les caractères suivants :

1) les forces de liaison sont centrales, de constante d'action K.

2) elles interviennent seules dans les petites vibrations du réseau.

Ces approximations sont justifiées, pour la première, par la répartition symétrique des atomes d'oxygène directement liés à un couple O——O. Pour la seconde, par le caractère lacunaire du réseau de la glace.

Ce modèle est caractérisé par la symétrie D_{6h}^4 la maille élémentaire possède quatre atomes d'oxygène de symétrie propre C_{3v} . Dans le tableau 2 nous représentons les caractères de symétrie du groupe, les modes de vibrations possibles pour le réseau et l'activité de ces modes en Raman (43).

Le calcul permet de retrouver les six modes de vibration et de déterminer leurs fréquences.

Soient $x_1\ y_1\ z_1 \ldots\ldots x_4\ y_4\ z_4$ les composantes des déplacements des atomes $A_1 \ldots\ldots A_4$ (et de leurs homologues dans le réseau) à partir de leurs positions d'équilibre, on exprime la fraction d'énergie potentielle concernant, par exemple, le seul point A_2 :

$$2V = \ldots + \frac{4K}{3}(x_3 - x_2)^2 + \frac{4K}{3}(y_3 - y_2)^2 + \frac{K}{3}(z_3 - z_2)^2 + K(z_2 - z_1)^2 + \ldots.$$

où K est le coefficient d'action entre deux atomes d'oxygène voisins. Les équations de Lagrange permettent d'écrire les équations différentielles du mouvement de A_2 et, de la même manière, de

Tableau 2

C_{6z}	C_{2z}	σ_z	C_{3v}		Modes notation Placzek	Activité en Raman
s	s	s	1		A_{1g}	actif
s	s	a	0			
s	a	s	0			
s	a	a	1	T_z		
a	s	s	0			
a	s	a	1		B_{1g}	
a	a	s	1		B_{2u}	
a	a	a	0			
d_c		s	1	$T_\perp$		
d_c	-	a	1		E_g^-	actif
d_D		s	1		E_g^+	actif
d_D	-	a	1		E_u^+	

A_1 A_3 et A_4. La recherche des valeurs propres et des vecteurs propres du système de douze équations ainsi constitué donne les solutions figurées dans le tableau 3.

Tableau 3

Solutions du système	Pulsations propres	Type de mouvement	Activité en Raman
$z_1 = z_2 = z_3 = z_4$	—	T_z	
$z_1 = -z_2 = z_3 = -z_4$	$\alpha_1 = \sqrt{\frac{8K}{3M}}$	A_{1g}	Actif
$z_1 = z_2 = -z_3 = -z_4$	$\alpha_2 = \sqrt{\frac{2K}{3M}}$	B_{1g}	
$z_1 = -z_2 = -z_3 = z_4$	$\alpha_3 = \sqrt{\frac{6K}{3M}}$	B_{2u}	
$x_1 = x_2 = x_3 = x_4$; $y_1 = y_2 = y_3 = y_4$	—	$T_\perp$	
$x_1 = -x_2 = x_3 = -x_4$; $y_1 = -y_2 = y_3 = -y_4$	$\beta_1 = \sqrt{\frac{8K}{3M}}$	E_g^-	Actif
$x_1 = x_2 = -x_3 = -x_4$; $y_1 = y_2 = -y_3 = -y_4$	$\beta_2 = \sqrt{\frac{8K}{3M}}$	E_g^+	Actif
$x_1 = -x_2 = -x_3 = x_4$; $y_1 = -y_2 = -y_3 = y_4$	$\beta_3 = 0$	E_u^+	

Ainsi, dans ce modèle, les trois vibrations actives en Raman ont même fréquence :

$$\tau_1 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{8K}{3M}}$$

D'autre part, les polarisations théoriques des trois vibrations sont résumées dans le tableau 4.

Tableau 4

Lumière excitatrice polarisée suivant	O Y	O Z
Lumière diffusée { O X / polarisée suivant { O Z	I_1 de E_g^+ I_2 de E_g^-	I_2 de E_g^- I_3 de A_{1g}

De la comparaison de ce tableau avec le tableau 1, il résulte qu'on doit admettre que la raie τ_1 est composée de trois vibrations de type E_g^+ et A_{1g} (fortes) et E_g^- (moyenne). D'autre part, de la valeur expérimentale de τ_1 ($\tau_1 = 226$ cm^{-1} à -125°C), on peut déduire la valeur de la constante K relative à la liaison O-H----O : K=2. 10^4 dyne. cm^{-1} (en prenant pour M la masse O + 2H). La valeur de τ_1 variant de 212 cm^{-1} à 0°C à 230 cm^{-1} à -190°C, on en déduit aussi que K varie de 1,76 à 0°C à 2,07. 10^4 dyne. cm^{-1} à -190°C.

Ce résultat peut être comparé à celui de Chapelle (44) pour le coefficient d'action relatif à la liaison O —— H---O dans PO_4 H_2 NH_4 : K = 2,3 10^4 dyne. cm^{-1}.

Cependant, si la raie τ_1 correspond bien à la superposition de trois vibrations correspondant à A_{1g}, E_g^+ et E_g^-, il apparait que les deux premières sont plus intenses que la dernière ; nous avons cherché à interpréter cette différence d'intensité.

2 - APPLICATION DE LA METHODE DES POLARISABILITES DERIVEES DE LONG

La méthode de Long (26) destinée à l'étude des molécules, consiste à attribuer, non pas aux atomes, mais aux *liaisons* entre atomes un tenseur de polarisabilité de symétrie axiale par rapport à la liaison. Long admet que la polarisabilité d'une liaison ne dépend que de la longueur r_n de la liaison c'est-à-dire de la distance entre atomes voisins ; la polarisabilité totale de la molécule est alors la somme tensorielle des polarisabilités de liaison.

L'effet d'une vibration propre est double :

1) elle désoriente les liaisons, ce qui modifie la somme tensorielle

2) elle modifie la polarisabilité de chaque liaison.

Nous avons appliqué au réseau cristallin de la glace la méthode de Long, en tenant compte de deux circonstances favorables. D'abord le modèle de Bjerrum (voir chap. I, parag. 1, B) donne, pour de nombreux problèmes, une image satisfaisante de la glace et il permet d'attribuer à chaque liaison le même tenseur de polarisabilité puisque chaque liaison porte la même disposition de charges ; ensuite, si l'on tient compte de l'action du réseau sur les liaisons, cela crée seulement une distinction entre les liaisons "verticales" et les liaisons "obliques".

Nous avons pris les notations de Long et adapté sa méthode à l'étude d'un réseau. Nous étudierons la polarisabilité du demi-motif de la maille, repéré dans le système d'axes OXYZ avec la disposition de la figure 12a, où A_1 A_2 A_3 B_3 C_3 sont des atomes d'oxygène.

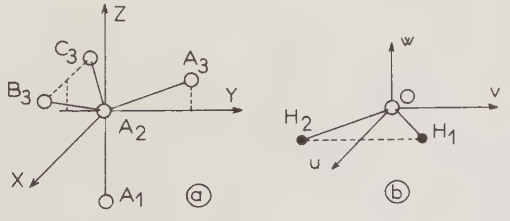

Figure 12 -

a) Sites possibles de la molécule d'eau par rapport au réseau
b) Molécule d'eau rapportée à ses axes principaux

Les composantes du tenseur de polarisabilité du demi-motif sont données par la formule (2).

$$\alpha_{xy} = \sum_1^N \left[(\alpha_{n_1} - \alpha_{n_2}) (nX) (nY) + \alpha_{n_2} \delta_{xy} \right] \qquad (2)$$

où α_{n_1} et α_{n_2} sont les polarisabilités longitudinales et transversales de la liaison n , nX et nY les projections du vecteur unitaire porté par la liaison n , δ_{xy} le symbole de Kronecker.

On établit aisément les formules suivantes :

$$\frac{\delta\ \alpha_{xy}}{\delta\ r_n} = (\alpha'_{n_1} - \alpha'_{n_2})\ (nX)\ (nY) + \alpha'_{n_2}\ \delta_{xy} \tag{3}$$

$$\frac{\delta\ \alpha_{xy}}{\delta (nX)} = (\alpha_{n_1} - \alpha_{n_2})\ (nY) \tag{4}$$

et, si la liaison n est dirigée de $M_i \begin{cases} x_i \\ y_i \\ z_i \end{cases}$ à $M_j \begin{cases} x_j \\ y_j \\ z_j \end{cases}$ avec $M_i\ M_j = r_{ij}$

$$\frac{\delta (nX)}{\delta\ x_i} = -\frac{\delta (nX)}{\delta\ x_j} = -\frac{1-(nX)^2}{r_{ij}} \tag{5}$$

$$\frac{\delta (nX)}{\delta\ y_i} = -\frac{\delta (nX)}{\delta y_j} = \frac{(nX)\ (nY)}{r_{ij}} \tag{6}$$

$$\frac{\delta\ r_{ij}}{\delta x_i} = -\frac{\delta r_{ij}}{\delta x_j} = -\ (nX) \tag{7}$$

Dans notre étude, nous supposerons d'abord que toutes les liaisons sont équivalentes, caractérisées par α_1 et α_2 et nous repèrerons une liaison d'origine M_i et d'extrémité M_j par sa direction XYZ et par sa longueur a. Dans ces conditions, on peut calculer les dérivées des composantes du tenseur de polarisabilité d'une liaison par rapport aux coordonnées de l'extrémité de la liaison :

$$\frac{\delta\ \alpha_{xx}}{\delta\ x_j} = X \left[\alpha'_1 X^2 + \alpha'_2\ (1-X^2) + 2\ \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{a}\ (1-X^2) \right] \tag{8}$$

$$\frac{\delta\ \alpha_{xy}}{\delta\ x_j} = Y \left[(\alpha'_1 - \alpha'_2) X^2 + \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{a}\ (1-2X^2) \right] \tag{9}$$

$$\frac{\delta \alpha_{xy}}{\delta\ y_j} = Y \left[\alpha'_1 X^2 + \alpha'_2\ (1-X^2) - 2\ \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{a}\ X^2 \right] \tag{10}$$

$$\frac{\delta\ \alpha_{xy}}{\delta\ z_j} = XYZ \left[\alpha'_1 - \alpha'_2 - 2\ \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{a} \right] \tag{11}$$

L'application de ces formules au demi-motif de la figure 12 a permet d'obtenir les valeurs des dérivées des composantes des tenseurs : le tableau 5 est relatif à la liaison $A_1\ A_2$ et le tableau 6 à l'ensemble des trois liaisons $A_2\ A_3$, $A_2\ B_3$, $A_2\ C_3$.

Tableau 5

(liaison $A_1 A_2$)

	$\delta/\delta x_2 = -\ \delta/\delta x_1$	$\delta/\delta y_2 = -\ \delta/\delta y_1$	$\delta/\delta z_2 = -\ \delta/\delta z_1$
α_{xx}	0	0	α'_2
α_{xy}	0	0	0
α_{xz}	$\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{a}$	0	0
α_{yy}	0	0	α'_2
α_{yz}	0	$\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{a}$	0
α_{zz}	0	0	α'_1

Tableau 6

(liaisons A_2A_3, A_2B_3, A_2C_3)

	$\delta/\delta x_3 = -\delta/\delta x_2$	$\delta/\delta y_3 = -\delta/\delta y_2$	$\delta/\delta z_3 = -\delta/\delta z_2$
α_{xx}	0	$-\frac{4\sqrt{2}}{9}\left[\alpha'_1-\alpha'_2-2\,\frac{\alpha_1-\alpha_2}{a}\right]$	$\frac{1}{9}\left[4\alpha'_1+5\alpha'_2-8\,\frac{\alpha_1-\alpha_2}{a}\right]$
α_{xy}	$-\frac{4\sqrt{2}}{9}\left[\alpha'_1-\alpha'_2-2\,\frac{\alpha_1-\alpha_2}{a}\right]$	0	0
α_{xz}	$+\frac{4}{9}\left[\alpha'_1-\alpha'_2+\frac{1}{4}\,\frac{\alpha_1-\alpha_2}{a}\right]$	0	0
α_{yy}	0	$\frac{4\sqrt{2}}{9}\left[\alpha'_1-\alpha'_2-2\,\frac{\alpha_1-\alpha_2}{a}\right]$	$\frac{1}{9}\left[4\alpha'_1+5\alpha'_2-8\,\frac{\alpha_1-\alpha_2}{a}\right]$
α_{yz}	0	$\frac{4}{9}\left[\alpha'_1-\alpha'_2+\frac{1}{4}\,\frac{\alpha_1-\alpha_2}{a}\right]$	0
α_{zz}	0	0	$\frac{1}{9}\left[\alpha'_1+8\alpha'_2+16\,\frac{\alpha_1-\alpha_2}{a}\right]$

Ces deux tableaux vont nous permettre d'exprimer les tenseurs de polarisabilité dérivés correspondant aux trois modes de vibration : E_g^- et A_{1g} d'une part, E_g^+ de l'autre.

a) Pour E_g^- et A_{1g}, les mouvements propres sont caractérisés par :

$$\begin{cases} x_1 = -x_2 = x_3 \\ y_1 = -y_2 = y_3 \\ z_1 = -z_2 = z_3 \end{cases} \quad \text{soit encore} \quad \begin{cases} x_2 - x_1 = x_2 - x_3 = x \\ y_2 - y_1 = y_2 - y_3 = y \\ z_1 - z_1 = z_2 - z_3 = z \end{cases}$$

Le tenseur de polarisabilité associé au demi-motif et relatif aux vibrations A_{1g} et E_g^- s'écrit en posant $1 = \frac{8}{9}\left[2\,\frac{\alpha_1-\alpha_2}{a} - (\alpha'_1-\alpha'_2)\right]$

$$\alpha\uparrow = \begin{vmatrix} \frac{1}{2}z - \frac{1\sqrt{2}}{2}y & -\frac{1\sqrt{2}}{2}x & \frac{1}{2}x \\ -\frac{1\sqrt{2}}{2}x & \frac{1\sqrt{2}}{2}y + \frac{1}{2}z & \frac{1}{2}y \\ \frac{1}{2}x & \frac{1}{2}y & -1z \end{vmatrix} \qquad (12)$$

Le tenseur $\alpha\downarrow$ associé à l'autre demi-motif se déduit de $\alpha\uparrow$ par une symétrie par rapport à ZOX ; en même temps, le mouvement de A_4 étant identique à celui de A_2, on doit changer y en - y.

Ajoutons $\alpha\uparrow$ et $\alpha\downarrow$ ainsi formé et séparons les termes liés à XY (c'est-à-dire à E_g^-) et les termes liés à Z (c'est-à-dire à A_{1g})

$$\alpha(E_g^-) = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1x \\ 0 & 0 & 1y \\ 1x & 1y & 0 \end{vmatrix} \qquad \alpha(A_{1g}) = \begin{vmatrix} 1z & 0 & 0 \\ 0 & 1z & 0 \\ 0 & 0 & -2lz \end{vmatrix} \qquad (13)$$

b) Pour E_g^+ les mouvements propres sont caractérisés par

$$\begin{cases} x_1 = x_2 = -x_3 \\ y_1 = y_2 = -y_3 \\ z_1 = z_2 = z_3 = 0 \end{cases} \quad \text{soit encore} \quad \begin{cases} x_3 - x_1 = x_3 - x_2 = x \\ y_3 - y_1 = y_3 - y_2 = y \\ z_1 = z_2 = z_3 = 0 \end{cases}$$

On détermine comme plus haut $\alpha\uparrow$ pour le demi-motif et l'on en déduit $\alpha\downarrow$ par une symétrie par rapport à ZOX et par le changement de x en -x puisque cette fois les mouvements de A_2 et A_4 sont opposés.

Avec les mêmes notations que plus haut,

$$\alpha(E_g^+) = \begin{vmatrix} \sqrt{2}\,ly & \sqrt{2}\,lx & 0 \\ \sqrt{2}\,lx & -\sqrt{2}\,ly & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \qquad (14)$$

Nous admettons que l'intensité diffusée est proportionnelle au carré de l'amplitude des moments induits. Le tableau 7 représente la valeur de ces moments et des intensités correspondantes pour un champ excitateur E_y E_z (cf. fig. 11b)

Tableau 7

Pour E_g^+	$\begin{cases} M_x = \sqrt{2}\,lx\,E_y \\ M_z = 0 \end{cases}$	$\begin{cases} I_x = 2l^2\,I_o\,\overline{x^2} \\ I_z = 0 \end{cases}$
Pour E_g^-	$\begin{cases} M_x = lx\,E_z \\ M_z = ly\,E_y \end{cases}$	$\begin{cases} I_x = l^2\,I_o\,\overline{x^2} \\ I_z = l^2\,I_o\,\overline{y^2} \end{cases}$
Pour A_{1g}	$\begin{cases} M_x = 0 \\ M_z = 2l\,z\,E_z \end{cases}$	$\begin{cases} I_x = 0 \\ I_z = 4\,l^2\,I_o\,\overline{z^2} \end{cases}$

Si $\overline{x^2} = \overline{y^2} = \overline{z^2}$, les intensités observées doivent être conformes au tableau 8.

Tableau 8

Lumière excitatrice polarisée suivant		O Y	O Z
Lumière diffusée polarisée suivant	OX	2	1
	OZ	1	4

En comparant le tableau 8 au tableau 1, on vérifie que cette étude rend qualitativement compte de la polarisation de la raie τ_1 .

3 - ETUDE THEORIQUE DE LA POLARISATION DES RAIES ν_1 ν_2 ν_3

Nous étudions sur une toute autre base la polarisation des raies correspondant aux vibrations symétriques et antisymétrique de la molécule d'eau dans la glace. Nous avons vu (chap. III) que l'aspect de la large bande 21 600 - 21 200 cm^{-1} pouvait s'interpréter en admettant que cette bande est composée des raies ν_1 et ν_3 excitées par 4046 et ν_2 par 4358 et de leurs satellites ; nous avons noté que les polarisations de ν_1, ν_2 et ν_3 étaient différentes. L'étude suivante permet de rendre compte des particularités observées.

Nous négligerons le couplage avec les mouvements intermoléculaires des molécules d'eau et nous calculerons l'intensité diffusée par le cristal en faisant la somme des intensités diffusées par les molécules ; le calcul nécessite la connaissance du tenseur de polarisabilité dérivé de la molécule et des positions possibles de la molécule dans le cristal.

Dans le système d'axes u v w (fig. 12b) où u et v sont respectivement bissectrices intérieure et extérieure de l'angle (H_1OH_2), les vibrations symétriques ν_1 et ν_2 sont caractérisées par un tenseur de polarisabilité dérivé

$$[t]_s = \begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{vmatrix}$$

et la vibration antisymétrique ν_3 par

$$[t]_a = \begin{vmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

Il faut maintenant tenir compte des diverses positions de la molécule d'eau dans le réseau.

Autour de A_2 (figure 3) la molécule peut prendre six orientations différentes (autour de A_1 elle peut prendre les six orientations symétriques par rapport à XOY ; nous n'aurons pas à en tenir compte, puisque cela fournit la même contribution à l'intensité diffusée). Pour exprimer les tenseurs $[t]_s$ et $[t]_a$ dans le système d'axes XYZ pour les six orientations considérées, le calcul peut être effectué de la manière suivante :

1) Lorsque la molécule est en B_3 A_2 C_3 (*position 1*), la matrice de changement d'axes est

$$[m_1] = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \end{vmatrix}; \quad \begin{vmatrix} X \\ Y \\ Z \end{vmatrix} = [m_2] \begin{vmatrix} u \\ v \\ w \end{vmatrix} \tag{15}$$

et lorsque la molécule est en A_1 A_2 A_3 (*position 2*), la matrice de changement d'axes est

$$[m_2] = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{2}{\sqrt{3}} & 0 \end{vmatrix}; \quad \begin{vmatrix} X \\ Y \\ Z \end{vmatrix} = [m_2] \begin{vmatrix} u \\ v \\ w \end{vmatrix} \tag{16}$$

2) Les quatre autres positions de la molécule se déduisent des positions 1 et 2 définies ci-dessus par des rotations R' et R'' caractérisées par les matrices

$$[R', R''] = \begin{vmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\varepsilon\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\varepsilon\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}; \quad \begin{cases} \varepsilon = +1 \text{ pour } R' \\ \varepsilon = -1 \text{ pour } R'' \end{cases} \tag{17}$$

3) le tenseur de polarisabilité dérivé se transforme, dans un changement d'axes, suivant la loi

$$[T] = [m][t][\tilde{m}] \tag{18}$$

où $[m]$ est la matrice de transformation et $[\tilde{m}]$ la matrice transposée.

Les matrices de transformation seront, d'après 1) et 2) $[m_1]$, $[m_2]$, $[R'][m_1]$, $[R'][m_2]$, $[R''][m_1]$, $[R''][m_2]$. A ces six transformations correspondent les tenseurs de polarisabilité dérivés de la molécule d'eau du tableau 9 pour les vibrations symétriques et du tableau 10 pour la vibration antisymétrique. Ces tenseurs sont notés, dans l'ordre des matrices, $[t_1]$, $[t_2]$, $[t'_1]$, $[t'_2]$, $[t''_1]$, $[t''_2]$.

Toutes les orientations étant également possibles, à moins d'une rupture de la symétrie axiale-non observée expérimentalement -, les intensités sont données par les formules (19).

Tableau 9

$$[t_1]_s = \begin{vmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & \frac{2a+c}{3} & \frac{\sqrt{2}}{3}(c-a) \\ 0 & \frac{\sqrt{2}}{3}(c-a) & \frac{a+2c}{3} \end{vmatrix} \quad ; \quad [t_2]_s \overset{b \leftrightarrow c}{\longleftrightarrow} [t_1]_s$$

$$\left.\begin{matrix}[t'_1]_s \\ [t''_1]_s\end{matrix}\right\} = \begin{vmatrix} \frac{2a+b+c}{4} & \frac{\varepsilon\sqrt{3}}{12}(2a+c-3b) & -\frac{\varepsilon\sqrt{6}}{6}(c-a) \\ \frac{\varepsilon\sqrt{3}}{12}(2a+c-3b) & \frac{9b+2a+c}{12} & -\frac{\sqrt{2}}{6}(c-a) \\ -\frac{\varepsilon\sqrt{6}}{6}(c-a) & -\frac{\sqrt{2}}{6}(c-a) & \frac{a+2c}{3} \end{vmatrix}$$

$[t'_1]_s$ correspond à $\varepsilon = +1$
$[t''_1]_s$ correspond à $\varepsilon = -1$; $\left.\begin{matrix}[t'_1]_s \\ [t''_1]_s\end{matrix}\right\} \overset{b \leftrightarrow c}{\longleftrightarrow} \left\{\begin{matrix}[t'_2]_s \\ [t''_2]_s\end{matrix}\right.$

Tableau 10

$$[t_1]_a = \begin{vmatrix} 0 & -\frac{d\sqrt{2}}{\sqrt{3}} & \frac{d}{\sqrt{3}} \\ -\frac{d\sqrt{2}}{\sqrt{3}} & 0 & 0 \\ \frac{d}{\sqrt{3}} & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad ; \quad [t_2]_a = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{2d\sqrt{2}}{3} & \frac{d}{3} \\ 0 & \frac{d}{3} & -\frac{2d\sqrt{2}}{3} \end{vmatrix}$$

$$\left.\begin{matrix}[t'_1]_a \\ [t''_1]_a\end{matrix}\right\} = \begin{vmatrix} \frac{\varepsilon d}{\sqrt{2}} & \frac{d}{\sqrt{6}} & -\frac{d}{2\sqrt{3}} \\ \frac{d}{\sqrt{6}} & -\frac{\varepsilon d}{\sqrt{2}} & \frac{\varepsilon d}{2} \\ \frac{-d}{2\sqrt{3}} & \frac{\varepsilon d}{2} & 0 \end{vmatrix} \quad \left.\begin{matrix}[t'_2]_a \\ [t''_2]_a\end{matrix}\right\} = \begin{vmatrix} \frac{d}{\sqrt{2}} & \frac{\varepsilon d}{\sqrt{6}} & \frac{-\varepsilon d}{2\sqrt{3}} \\ \frac{\varepsilon d}{\sqrt{6}} & \frac{d}{3\sqrt{2}} & -\frac{d}{6} \\ \frac{-\varepsilon d}{2\sqrt{3}} & -\frac{d}{6} & -\frac{2d\sqrt{2}}{3} \end{vmatrix}$$

$$\left.\begin{aligned} I_x &= K \sum (t_{xy})^2 \\ I_z &= K \sum (t_{zy})^2 \end{aligned}\right\} \text{ Pour la polarisation } E_y$$

$$\left.\begin{aligned} I_x &= K \sum (t_{zx})^2 \\ I_z &= K \sum (t_{zz})^2 \end{aligned}\right\} \text{ Pour la polarisation } E_z \qquad (19)$$

Nous posons, conformément à l'habitude

$$\alpha = \frac{1}{3}(a + b + c) \qquad : \text{ polarisabilité moyenne}$$

$$\gamma = \frac{1}{2}\left[(a-b)^2 + (b-c)^2 + (c-a)^2\right] \quad : \text{ anisotropie}$$

Dans le tableau 11, nous faisons figurer les valeurs calculées de I_x et I_z et, à titre de comparaison, les expressions des intensités des composantes des raies Raman de la molécule d'eau, intensités calculées dans l'hypothèse d'une orientation également probable dans toutes les directions de l'espace.

Tableau 11

		Symétrique		Antisymétrique	
		Glace	Vapeur	Glace	Vapeur
E_y	I_x	$\frac{1}{18}\gamma^2 + \frac{1}{72}(b-c)^2$	$\frac{\gamma^2}{15}$	$\frac{2d^2}{9}$	$\frac{3d^2}{15}$
	I_z	$\frac{1}{9}\gamma^2 - \frac{1}{18}(b-c)^2$	$\frac{\gamma^2}{15}$	$\frac{d^2}{9}$	$\frac{3d^2}{15}$
E_z	I_x	$\frac{1}{9}\gamma^2 - \frac{1}{18}(b-c)^2$	$\frac{\gamma^2}{15}$	$\frac{d^2}{9}$	$\frac{3d^2}{15}$
	I_z	$\alpha^2 + \frac{1}{9}(b-c)^2$	$\alpha^2 + \frac{4\gamma^2}{45}$	$\frac{2,7\ d^2}{9}$	$\frac{4d^2}{15}$

La polarisation expérimentale de la vibration antisymétrique ν_3 de la molécule d'eau dans la glace (chap III, parag. 4) semble conforme aux valeurs de la troisième colonne du tableau 11. En ce qui concerne les vibrations symétriques, une étude complémentaire est nécessaire pour interpréter les caractères de polarisation - différents d'après les spectres étudiés - de ν_1 et ν_2 . En l'absence de données expérimentales sur le tenseur de polarisabilité dérivé de la molécule d'eau, nous allons évaluer, à l'aide d'un modèle simple de la molécule, les valeurs de a, b et c pour ν_1 et pour ν_2 .

4 - CALCUL DES COMPOSANTES DU TENSEUR DE POLARISABILITE DERIVE DE LA MOLECULE D'EAU POUR LES FREQUENCES ν_1 et ν_2 .

La polarisabilité électronique moyenne d'un corps est liée à l'indice de réfraction par la formule (en unités cgs)

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N}\,\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \qquad (20)$$

où N est le nombre de molécules par unité de volume (on néglige ici la faible anisotropie optique de la glace) avec $\vec{P} = N\alpha\vec{E}$.

On constate expérimentalement que α garde à peu près la même valeur, que le corps soit liquide, gazeux ou solide (cela est vrai pour l'eau à 3.10^{-3} près). Par contre, la somme des polarisabilités des atomes constituant la molécule ne donne que grossièrement la polarisabilité moyenne de la molécule elle-même. En particulier, cela est vrai pour l'eau, si l'on considère les valeurs des polarisabilités de O et H calculées à partir des indices de réfraction des gaz O_2 et H_2 et la valeur de la polarisabilité de H_2O calculé à partir de l'indice de réfraction de la vapeur d'eau.

$$\alpha_H = 0,4 \ . \ 10^{-24} \text{ cgs}$$
$$\alpha_o = 0,8 \ . \ 10^{-24} \text{ cgs}$$
$$\alpha_{H_2O} = 1,48 \ . \ 10^{-24} \text{ cgs} \neq \alpha_o + 2\,\alpha_H$$

Cela n'est pas surprenant, puisque l'influence mutuelle de O et H intervient fortement dans la polarisabilité de l'ensemble.

Dans notre étude de la polarisabilité dérivée de la molécule d'eau nous tiendrons compte de la loi suivante largement vérifiée pour les molécules organiques : en combinaison, la polarisabilité associée au proton est d'un ordre de grandeur bien inférieur à la polarisabilité associée aux autres atomes, en particulier l'oxygène, soit $\alpha_0 \gg \alpha_H$. Nous calculerons les composantes du tenseur de polarisabilité en exprimant l'influence électrique mutuelle de O et de H_1 H_2 dans l'hypothèse $\alpha_H \ll \alpha_0$. La molécule d'eau est rapportée aux axes x y z situés comme les axes u v w de la figure 1b. (La notation u désignera ici un vecteur unitaire).

On utilisera la formule suivante :

$$\vec{e} = \frac{3\,(\vec{m}\,.\,\vec{u})\,.\,\vec{u} - \vec{m}}{r^3} \tag{21}$$

représentant le champ produit par un doublet de moment $\vec{m}$, dans une direction de vecteur unitaire $\vec{u}$, à une distance r .

Nous considérerons l'effet, sur le système formé par les trois atomes, d'un champ dirigé suivant Ox puis suivant Oy et Oz ; nous calculerons ainsi α_{xx} , α_{yy} et α_{zz} . Les composantes a, b et c du tenseur de polarisabilité dérivé correspondront

- pour ν_1 à $\frac{\delta \alpha_{xx}}{\delta r}, \frac{\delta \alpha_{yy}}{\delta r}, \frac{\delta \alpha_{zz}}{\delta r}$, où r est la distance $OH_1 = OH_2$
- pour ν_2 à $\frac{\delta \alpha_{xx}}{\delta \vartheta}, \frac{\delta \alpha_{yy}}{\delta \vartheta}, \frac{\delta \alpha_{zz}}{\delta \vartheta}$ où ϑ est l'angle $(Ox, OH_1) = -(Ox, OH_2)$

Champ $\vec{E}_x$: Nous tenons compte de l'action, sur H_1 et H_2 , du champ $\vec{E}_x$ et du champ induit en H_1 ou H_2 par O :

$$\vec{E}_{H_1} = \vec{E}_x + \frac{\alpha_o}{r^3}\,[3\,E_x \cos\vartheta\,.\,\vec{u}_1 - \vec{E}_x] \tag{22}$$

$$\vec{E}_{H_2} = \vec{E}_x + \frac{\alpha_o}{r^3}\,[3\,E_x \cos\vartheta\,.\,\vec{u}_2 - \vec{E}_x] \tag{23}$$

Nous tenons compte de l'action, sur O, du champ E_x et du champ induit en O par H_1 et H_2 .

$$\vec{E}_o = \vec{E}_x + \vec{e}_1 + \vec{e}_2 \tag{24}$$

$$\vec{e}_1 + \vec{e}_2 = \frac{2\,\alpha_H}{r^3}\,\vec{E}_x\left[(3\cos^2\vartheta - 1) + \frac{\alpha_o}{r^3}(3\cos^2\vartheta + 1)\right] \tag{25}$$

Le moment total induit par $\vec{E}_x$ dans la molécule, dans l'hypothèse $\alpha_H \ll \alpha_0$ est

$$\vec{M}_x = \alpha_0\,[\vec{E}_x + \vec{e}_1 + \vec{e}_2] + \alpha_H\,[\vec{E}_{H_1} + \vec{E}_{H_2}] = \alpha_{xx}\,\vec{E}_x \tag{26}$$

D'où la valeur de α_{xx} . On calcule de même α_{yy} et α_{zz} :

$$\left\{\begin{aligned}
\alpha_{xx} &= \alpha_0 + 2\,\alpha_H + \frac{2\,\alpha_0\,\alpha_H}{r^3}\left[2(3\cos^2\vartheta - 1) + \frac{\alpha_0}{r^3}(3\cos^2\vartheta + 1)\right] \\
\alpha_{yy} &= \alpha_0 + 2\,\alpha_H + \frac{2\,\alpha_0\,\alpha_H}{r^3}\left[2(3\sin^2\vartheta - 1) + \frac{\alpha_0}{r^3}(3\sin^2\vartheta + 1)\right] \\
\alpha_{zz} &= \alpha_0 + 2\,\alpha_H + \frac{2\,\alpha_0\,\alpha_H}{r^3}\left[-2 + \frac{\alpha_0}{r^3}\right]
\end{aligned}\right. \tag{27}$$

Le tenseur de polarisabilité dérivé relatif à ν_1 s'obtient en dérivant les formules (27) par rapport à r :

$$\begin{cases} \alpha'_{xx} = -\dfrac{12\,\alpha_0\,\alpha_H}{r^4}\left[(3\cos^2\vartheta - 1) + \dfrac{\alpha_0}{r^3}(3\cos^2\vartheta + 1)\right] \\ \alpha'_{yy} = -\dfrac{12\,\alpha_0\,\alpha_H}{r^4}\left[(3\sin^2\vartheta - 1) + \dfrac{\alpha_0}{r^3}(3\sin^2\vartheta + 1)\right] \\ \alpha'_{zz} = -\dfrac{12\,\alpha_0\,\alpha_H}{r^4}\left[-1 + \dfrac{\alpha_0}{r^3}\right] \end{cases} \qquad (28)$$

Si l'angle $\widehat{H_1OH_2}$ correspond à une liaison tétraèdrique, $\cos^2\vartheta = \frac{1}{3}$ et $\sin^2\vartheta = \frac{2}{3}$.

Reportons ces valeurs dans (28) en divisant par $-\dfrac{12\,\alpha_0\,\alpha_H}{r^4}$ et en posant $\dfrac{\alpha_0}{r^3} = u$; le tableau 12, ainsi obtenu, nous donne les valeurs de a, b et c pour la vibration ν_1, les valeurs de α et γ qui s'en déduisent et l'intensité des composantes de la raie ν_1 calculées à partir des expressions du tableau 11.

Tableau 12

Grandeurs caractérisant la polarisabilité dérivée de ν_1	u = 1
$a(\nu_1) = 2$	2
$b(\nu_1) = 3u + 1$	4
$c(\nu_1) = u - 1$	0
$\alpha = 2u$	2
$\gamma = 3(1 + u)^2$	12
E_y $\begin{cases} I_x = 2(1 + u)^2 \\ I_z = (1 + u)^2 \end{cases}$	8 4
E_z $\begin{cases} I_x = (1 + u)^2 \\ I_z = 4(1 + u)^2 + 36\,u^2 \end{cases}$	4 52

Notons que $u = \dfrac{\alpha_0}{r^3}$ est de l'ordre de grandeur de l'unité ; ainsi les valeurs du tableau 12 rendent-elles qualitativement compte de la polarisation observée de la raie ν_1 dans le spectre de la glace (chap. III, parag. 3).

Le tenseur de polarisabilité dérivé relatif à ν_2 s'obtient en dérivant les formules (27) par rapport à ϑ .

$$\begin{cases} \alpha'_{xx} = -\dfrac{2\,\alpha_0\,\alpha_H}{r^3}\left(2 + \dfrac{\alpha_0}{r^3}\right) 6\cos\vartheta\sin\vartheta \\ \alpha'_{yy} = \dfrac{2\,\alpha_0\,\alpha_H}{r^3}\left(2 + \dfrac{\alpha_0}{r^3}\right) 6\sin\vartheta\cos\vartheta \\ \alpha'_{zz} = 0 \end{cases} \qquad (29)$$

Le tableau 13 nous donne pour ν_2 les valeurs de a, b, c, α, γ et l'intensité des composantes de la raie ν_2. Le résultat rend encore bien compte de la polarisation observée pour la raie ν_2 (chap. III, parag. 3).

Le modèle utilisé pour calculer la polarisabilité dérivée pour ν_1 et ν_2 est naturellement grossier, mais on remarquera que les résultats obtenus *ne dépendent pas* de valeurs précises données à α_0 , α_H et r ; c'est pourquoi il peut, dans ce cas, traduire valablement le comportement d'un entourage électronique dont la localisation est fondamentalement imprécise.

Tableau 13

$$a(\nu_2) = -1$$

$$b(\nu_2) = +1$$

$$c(\nu_2) = 0$$

$$\alpha = 0$$

$$\gamma = 3$$

$$E_y \begin{cases} I_x = \frac{1}{2} + \frac{1}{72} \\ I_z = 1 - \frac{1}{18} \end{cases}$$

$$E_z \begin{cases} I_x = 1 - \frac{1}{18} \\ I_z = 0 + \frac{1}{9} \end{cases}$$

CHAPITRE V

CALCUL DES CONSTANTES ÉLASTIQUES DE LA GLACE A PARTIR D'UN MODÈLE DYNAMIQUE DU RÉSEAU

Un modèle dynamique simple (IV, parag. 1) nous a permis d'interpréter le spectre Raman de basse fréquence de la glace et de calculer la valeur de la constante de force entre atomes d'oxygène voisins. Nous avons essayé d'utiliser le même modèle pour calculer les constantes élastiques. Il est apparu immédiatement qu'un tel modèle était trop rudimentaire ; nous avons alors tenu compte de *l'ouverture des angles de valence* par analogie avec les méthodes utilisées pour calculer les fréquences propres dans les molécules (45) : si un angle de valence, par exemple $A_1\ A_2\ A_3$ (fig. 13a), augmente algébriquement d'une quantité φ nous supposerons que l'énergie du réseau augmente de la quantité $\frac{1}{2}\ G\ a^2\ \varphi^2$ (a étant la longueur des liaisons $A_1\ A_2$ et $A_2\ A_3$). L'étude théorique des constantes élastiques de la glace a été faite - avant toute mesure expérimentale - par Penny (14), puis par Forslind (15). Penny utilise le modèle de Barnes : réseau dans lequel les protons sont supposés situés au milieu de chaque liaison O—O ; elle ne considère que des actions entre premiers voisins O et H et caractérise ces actions par un tenseur $\begin{vmatrix} \beta & 0 & 0 \\ 0 & \beta & 0 \\ 0 & 0 & \alpha \end{vmatrix}$ sur la liaison O—H.

Le modèle de Forslind ne tient pas compte des protons et définit les actions entre atomes d'oxygène voisins par les tenseurs

$$\begin{vmatrix} 4\alpha & 0 & 0 \\ 0 & 4\beta & 2\delta \\ 0 & 2\vartheta & \gamma \end{vmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{vmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \varkappa \end{vmatrix}$$

le premier caractérisant l'action entre deux oxygènes d'une liaison oblique, le second l'action entre deux oxygènes d'une liaison verticale ; si ces actions sont supposées équivalentes, les résultats obtenus par Penny et par Forslind sont identiques. Sinon, il est possible d'ajuster les valeurs des sept paramètres introduits en comparant les valeurs calculées et les valeurs expérimentales des constantes élastiques.

Notre modèle ne dépend que de deux paramètres, la constante K correspondant à une force centrale entre atomes d'oxygène voisins (IV. parag. 1) et la constante G définie plus haut ; cette dernière introduit des actions entre 2èmes voisins qui compliquent beaucoup les calculs ; en revanche, l'utilisation de ces deux paramètres permet de retrouver avec une bonne approximation les valeurs expérimentales de c_{ij} et le modèle est d'une interprétation physique commode.

1 - PRINCIPE DE L'ETUDE ET SCHEMA DES CALCULS

Nous définissons l'énergie potentielle par l'expression

$$\Phi_2 = \frac{1}{2} \sum_{ll'} \sum_{kk'} \tilde{\underline{u}}_k^l \cdot \mathcal{G}_{kk'}^{l-l'} \cdot \underline{u}_{k'}^{l'} \qquad (1)$$

où un atome est repéré dans sa maille par l'indice k et où la maille est repérée dans le réseau par l'indice l ; $\tilde{\underline{u}}$ et $\underline{u}$ sont des vecteurs ligne ou colonne caractérisant le déplacement des atomes, $\mathcal{G}$ est la matrice exprimant l'interaction de deux atomes ; $\mathcal{G}$ ne dépend naturellement que de (l-l')

et non de l et l' séparément ; l ou l' représentent l'ensemble de trois entiers définissant la maille. Pour un exposé de l'étude dynamique du réseau cristallin, voir par exemple Born et Begbie (46).

Nous admettons, en liaison avec le choix des paramètres définissant les actions dans le réseau, que l'énergie potentielle peut s'exprimer également en fonction des coordonnées internes de la manière suivante :

$$\Phi_2 = \frac{1}{2} \sum S_t^2 \times \begin{Bmatrix} K \\ Ga^2 \end{Bmatrix} \tag{2}$$

S_t peut être un allongement d'une liaison O—O et il est alors associé à K ; ou une ouverture d'angle de valence qui est associée à G (notations de Bright Wilson (45)).

On peut exprimer S_t en fonction des déplacements $\underline{u}_\alpha$, $\underline{u}_\beta$ etc ... des atomes liés à la coordonnée interne S (deux atomes pour une liaison de valence, trois atomes pour un angle de valence).

$$S_t = \underset{\sim}{s}_{t\alpha} \cdot \underline{u}_\alpha + \underset{\sim}{s}_{t\beta} \cdot \underline{u}_\beta + \ldots \tag{3}$$

En reportant l'expression de S_t donnée par la relation (3) dans (2) et en identifiant (1) et (2) on établit une relation qui permet de calculer les matrices $\mathcal{G}$ en fonction des $\underline{s}_{t\alpha}$ et $\underline{s}_{t\beta}$ soit

$$\mathcal{G}_{kk'}^{l-l'} = \sum_t \begin{pmatrix} K \\ ou \\ Ga^2 \end{pmatrix} \underline{s}_{t\alpha} \cdot \underline{s}_{t\beta} \tag{4}$$

où α et β sont des symboles équivalents aux couples lk, l'k'. Cette relation permettra de former l'expression des coefficients d'action à partir des vecteurs associés aux coordonnées internes.

Nous allons maintenant établir les équations du mouvement du réseau

$$m_k \, u_x''\left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix}\right) = - \frac{\delta \Phi_2}{\delta u_x\left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix}\right)} = - \sum_{l'ky} \mathcal{G}_{xy} \left(\begin{smallmatrix} l-l' \\ kk' \end{smallmatrix}\right) \cdot u_y \left(\begin{smallmatrix} l' \\ k' \end{smallmatrix}\right) \tag{5}$$

Soit en notation vectorielle réduite :

$$\sqrt{m_k} \, \underline{u}''^{l}_{k} = - \sum_{l'k'} \frac{1}{\sqrt{m_k} \sqrt{m_{k'}}} \mathcal{G}_{kk'}^{l-l'} \cdot \sqrt{m_{k'}} \, \underline{u}^{l'}_{k'} \tag{6}$$

Considérons une onde de vecteur d'onde $\underline{q}$ $\left(|\underline{q}| = \frac{2\pi}{\lambda}\right)$ et de pulsation ω se propageant dans le réseau ; le mouvement d'un noeud du réseau sera donné par :

$$\sqrt{m_k} \, \underline{u}_k^l = \underline{w}_k \cdot exp\,[-i\omega t] \cdot exp\,[i\underline{q} \cdot \underline{r}_k^l] \tag{7}$$

En portant l'expression (7) dans (6) on forme le système d'équations vectorielles suivant :

$$\omega^2 \, \underline{w}_k \, exp\,[i\underline{q} \cdot \underline{r}_k^l] = \sum_{l'k'} \frac{1}{\sqrt{m_k} \sqrt{m_{k'}}} \mathcal{G}_{kk'}^{l-l'} \underline{w}_{k'} exp\,[i\underline{q} \cdot \underline{r}_{k'}^{l'}] \tag{8}$$

Soit, encore, en posant

$$\sum_{l'-l} \frac{1}{\sqrt{m_k} \sqrt{m_{k'}}} \mathcal{G}_{kk'}^{l'-l} exp\,[-i \, \underline{q} \cdot \underline{r}_{kk'}^{l-l'}] = \mathcal{C}_{kk'}^{q} \tag{9}$$

$$\omega^2 \underline{w}_k - \sum_{k'} \mathcal{C}_{kk'}^{q} \cdot \underline{w}_{k'} = O \, . \tag{10}$$

S'il y a n atomes d'oxygène par maille, le système (10) est un système de n équations linéaires vectorielles à n inconnues vectorielles.

Ce système n'a de solutions que si les ω^2 sont les valeurs propres de la matrice associée ;

il existe donc 3n pulsations propres associées au vecteur d'onde $\underline{q}$ parmi lesquelles 3 sont nulles, correspondant aux 3 translations du réseau, lorsque $|\underline{q}| = 0$

Pour le calcul des constantes élastiques, nous étudierons plus particulièrement les vibrations "acoustiques" c'est-à-dire les solutions en ω qui tendent vers 0 lorsque $|\underline{q}|$ tend vers 0. Pour mener cette étude, nous ferons un développement limité à l'ordre 2 par rapport à $|q|$ de ω, $\mathcal{C}^{\underline{q}}_{kk'}$, et $\underline{w}_k$ soit

$$\text{pour } |\underline{q}| \longrightarrow 0 \begin{cases} \omega^2 = \Omega^2 \\ \mathcal{C}^{\underline{q}}_{kk'} = \mathcal{C}_{kk'} + \mathcal{D}_{kk'} + \mathcal{E}_{kk'} \\ \underline{w}_k = \sqrt{m_k}\,\underline{W} + \underline{w}_k^{(1)} + \underline{w}_k^{(2)} \end{cases} \tag{11}$$

Ω est une fonction scalaire d'ordre 1 de $|\underline{q}|$; $\mathcal{C}_{kk'}$ $\mathcal{D}_{kk'}$ et $\mathcal{E}_{kk'}$ sont des tenseurs de degrés 0, 1 et 2 respectivement par rapport à $|\underline{q}|$; $\underline{W}$, $\underline{w}_k^{(1)}$, $\underline{w}_k^{(2)}$ sont des vecteurs de degrés 0, 1 et 2 respectivement par rapport à $|\underline{q}|$.

En portant les expressions (11) dans (9), nous obtenons les égalités (12) (13) et (14) respectivement pour l'ordre 0, pour l'ordre 1 et pour l'ordre 2

$$\sum_{k'} \mathcal{C}_{kk'} \sqrt{m_{k'}}\, \underline{W} = 0 \tag{12}$$

$$\sum_{k'} \mathcal{C}_{kk'}\, \underline{w}_{k'}^{(1)} + \sum_{k'} \mathcal{D}_{kk'} \sqrt{m_{k'}}\, \underline{W} = 0 \tag{13}$$

$$-\sqrt{m_k}\ \Omega^2 \underline{W} + \sum_{k'} \mathcal{C}_{kk'}\, \underline{w}_{k'}^{(2)} + \sum_{k'} \mathcal{D}_{kk'}\, \underline{w}_{k'}^{(1)} + \sum_{k'} \mathcal{E}_{kk'} \sqrt{m_{k'}}\, \underline{W} = 0 \tag{14}$$

Compte tenu de (12), on peut multiplier (14) par $\sqrt{m_k}$ et sommer en k ce qui fournit l'équation (15)

$$-\left(\sum_k m_k\right)\ \Omega^2 \underline{W} + 0 + \sum_{kk'} \sqrt{m_k}\ \mathcal{D}_{kk'}\, \underline{w}_{k'}^{(1)} + \sum_{kk'} \sqrt{m_k m_{k'}}\ \mathcal{E}_{kk'} \underline{W} = 0 \tag{15}$$

On peut alors théoriquement éliminer les $\underline{w}_{k'}^{(1)}$ des n équations d'ordre (1) (équations (13)) et de l'équation d'ordre 2 (équation (15)) et l'on aboutit à l'équation aux fréquences acoustiques (sous sa forme vectorielle).

$$\Omega^2 \underline{W} = \mathfrak{F}\, \underline{W} \tag{16}$$

La matrice $\mathfrak{F}$ est une matrice symétrique dont les éléments sont des formes quadratiques de $q_x\ q_y\ q_z$. On exprime ces éléments par la relation

$$\begin{vmatrix} \mathfrak{F}_{xx} \\ \mathfrak{F}_{yy} \\ \mathfrak{F}_{zz} \\ \mathfrak{F}_{yz} \\ \mathfrak{F}_{zx} \\ \mathfrak{F}_{xy} \end{vmatrix} = \mathfrak{M} \begin{vmatrix} q_x^2 \\ q_y^2 \\ q_z^2 \\ q_y\, q_z \\ q_z\, q_x \\ q_x\, q_y \end{vmatrix} \tag{17}$$

$\mathfrak{M}$ est une matrice à six lignes, six colonnes, dont les termes dépendent des constantes de force du réseau.

D'autre part, en traitant le cristal comme un milieu continu (voir par exemple Hearmon (47)), on établit la relation qui définit les éléments de la matrice $\mathfrak{F}$ en fonction des constantes élastiques c_{ij}.

L'identification des formules (17) et (18) sera donc la dernière étape de notre calcul, qui nous permettra d'exprimer les c_{ij} en fonction de K et G.

$$\begin{vmatrix} \mathcal{T}_{xx} \\ \mathcal{T}_{yy} \\ \mathcal{T}_{zz} \\ \mathcal{T}_{yz} \\ \mathcal{T}_{zx} \\ \mathcal{T}_{xy} \end{vmatrix} = \frac{1}{\rho} \begin{vmatrix} c_{11} & c_{66} & c_{55} & & & & \\ c_{66} & c_{22} & c_{44} & & & & \\ c_{55} & c_{44} & c_{33} & & & & \\ & & & c_{23}+c_{44} & & & \\ & & & & c_{31}+c_{55} & & \\ & & & & & c_{12}+c_{66} & \end{vmatrix} \begin{vmatrix} q_x^2 \\ q_y^2 \\ q_z^2 \\ q_y q_z \\ q_z q_x \\ q_x q_y \end{vmatrix} \qquad (18)$$

2 - CALCUL DES c_{ij} EN FONCTION DE K ET G

La base comprend quatre atomes A_1 A_2 A_3 A_4. Toutes les matrices $\mathcal{G}_{kk'}^{l-l'}$ se déduisent aisément des matrices associées à l'un des couples AB du motif ci-dessous (fig. 13a). Nous calculerons ces matrices à l'aide de la formule (4) où les $\underline{s}_{ta}$ sont définis par la formule générale (3). Les coordonnées internes qui interviennent dans le calcul sont :

$$\varphi_A , \varphi_B , \varphi_C , \varphi_{BC} , \varphi_{CA} , \varphi_{AB} , l_{12} , l_{23}^A , l_{23}^B , l_{23}^C ,$$

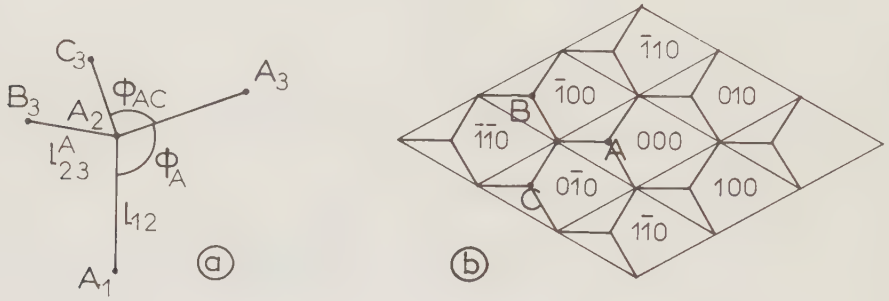

Figure 13 -

a) Coordonnées internes utilisées pour exprimer l'énergie du réseau
b) Numérotation des mailles du réseau

Il est facile de dresser le tableau des vecteurs $\underline{s}_{ta}$ pour les dix coordonnées internes. (tableau 1).

A partir de l'équation (4) et en utilisant les propriétés de symétrie du motif de la figure 13a, on peut maintenant déterminer les 11 matrices fondamentales (tableau 2).

Les signes X, Y .... placés en indice supérieur signifient opération $X \longrightarrow -X$, $Y \longrightarrow -Y$. Le signe $\sim$ désigne l'opération transposition. Ces mêmes conventions sont valables dans toute la suite du chapitre.

Nous devons maintenant calculer les matrices $\mathcal{C}_{kk}^{q}$, en fonction des matrices $\mathcal{G}$ ou plutôt calculer les termes d'ordre 0, 1 et 2 dans le développement de $\mathcal{C}_{kk}^{q}$, par rapport à $|\underline{q}|$. Dans la suite nous représenterons ces termes par $\mathcal{C}_{ij}$, $\mathcal{O}_{ij}$, $\mathcal{S}_{ij}$ avec $1 \leqslant i, j \leqslant 4$. La formule (9) devient

$$\mathcal{C}_{ij}^{q} = \frac{1}{m} \sum_{l} \mathcal{G}_{ij}^{l} . \left[1 - i\, \underline{q}.\underline{r}_{ij}^{l} - \frac{1}{2} (\underline{q}.\underline{r}_{ij}^{l})^2 \right] \qquad (19)$$

Remarquons que $\mathcal{C}_{ij}^{q} = \mathcal{C}_{ji}^{-q}$; nous calculerons donc seulement les matrices telles que $1 \leqslant i \leqslant j \leqslant 4$

Rappelons que l caractérise une maille du réseau. Interviendront dans ce calcul les mailles du réseau définies par l = 000, 100, etc (fig. 13b).

Tableau 1

S_t	$\hat{\underline{s}}_{t\alpha}$	$\underline{u}_\alpha$	$\tilde{\underline{s}}_{t\beta}$	$\underline{u}_\beta$	$\tilde{\underline{s}}_{t\gamma}$	$\underline{u}_\gamma$
φ_A	$(0, -1, 0)$	$\underline{\Delta A}_1$	$(0, \frac{4}{3}, -\frac{2\sqrt{2}}{3})$	$\underline{\Delta A}_2$	$(0, -\frac{1}{3}, \frac{2\sqrt{2}}{3})$	$\underline{\Delta A}_3$
φ_B	$(-\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	$\underline{\Delta A}_1$	$(\frac{2}{\sqrt{3}}, \frac{2}{3}, -\frac{2\sqrt{2}}{3})$	$\underline{\Delta A}_2$	$(-\frac{1}{2\sqrt{3}}, \frac{1}{6}, \frac{2\sqrt{2}}{3})$	$\underline{\Delta B}_3$
φ_C	$(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	$\underline{\Delta A}_1$	$(-\frac{2}{\sqrt{3}}, -\frac{2}{3}, -\frac{2\sqrt{2}}{3})$	$\underline{\Delta A}_2$	$(\frac{1}{2\sqrt{3}}, \frac{1}{6}, \frac{2\sqrt{2}}{3})$	$\underline{\Delta C}_3$
φ_{BC}	$(\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{2}{3}, -\frac{\sqrt{2}}{3})$	$\underline{\Delta B}_3$	$(0, -\frac{4}{3}, \frac{2\sqrt{2}}{3})$	$\underline{\Delta A}_2$	$(-\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{2}{3}, -\frac{\sqrt{2}}{3})$	$\underline{\Delta C}_3$
φ_{CA}	$(\frac{1}{2\sqrt{3}}, -\frac{5}{6}, -\frac{\sqrt{2}}{3})$	$\underline{\Delta C}_3$	$(-\frac{2}{\sqrt{3}}, \frac{2}{3}, \frac{2\sqrt{2}}{3})$	$\underline{\Delta A}_2$	$(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{6}, -\frac{\sqrt{2}}{3})$	$\underline{\Delta A}_3$
φ_{AB}	$(-\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{6}, -\frac{\sqrt{2}}{3})$	$\underline{\Delta A}_3$	$(\frac{2}{\sqrt{3}}, \frac{2}{3}, \frac{2\sqrt{2}}{3})$	$\underline{\Delta A}_2$	$(-\frac{1}{2\sqrt{3}}, -\frac{5}{6}, -\frac{\sqrt{2}}{3})$	$\underline{\Delta B}_3$
l_{12}	$(0, 0, -1)$	$\underline{\Delta A}_1$	$(0, 0, 1)$	$\underline{\Delta A}_2$		
l_{23}^A	$(0, -\frac{2\sqrt{2}}{3}, -\frac{1}{3})$	$\underline{\Delta A}_2$	$(0, \frac{2\sqrt{2}}{3}, \frac{1}{3})$	$\underline{\Delta A}_3$		
l_{23}^B	$(-\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}, \frac{\sqrt{2}}{3}, -\frac{1}{3})$	$\underline{\Delta A}_2$	$(\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}, -\frac{\sqrt{2}}{3}, \frac{1}{3})$	$\underline{\Delta B}_3$		
l_{23}^C	$(\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}, \frac{\sqrt{2}}{3}, -\frac{1}{3})$	$\underline{\Delta A}_2$	$(-\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}, -\frac{\sqrt{2}}{3}, \frac{1}{3})$	$\underline{\Delta C}_3$		

Tableau 2

$$\mathcal{G}_{A_1A_2} = \begin{vmatrix} -4G & 0 & 0 \\ 0 & -4G & 0 \\ 0 & 0 & -K \end{vmatrix} ; \quad \mathcal{G}_{A_2A_3} = \begin{vmatrix} -4G & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{8K+4G}{9} & \frac{-2\sqrt{2}K+8\sqrt{2}G}{9} \\ 0 & \frac{-2\sqrt{2}K+8\sqrt{2}G}{9} & -\frac{K+32G}{9} \end{vmatrix}$$

$$\mathcal{G}_{A_2C_3} = \begin{vmatrix} -\frac{2K+4G}{3} & \frac{-2K+8G}{3\sqrt{3}} & \frac{\sqrt{2}K-4\sqrt{2}G}{3\sqrt{3}} \\ \frac{-2K+8G}{3\sqrt{3}} & -\frac{2K+28G}{9} & \frac{\sqrt{2}K-4\sqrt{2}G}{9} \\ \frac{\sqrt{2}K-4\sqrt{2}G}{3\sqrt{3}} & \frac{\sqrt{2}K-4\sqrt{2}G}{9} & \frac{-K+32G}{9} \end{vmatrix} ; \quad \mathcal{G}_{A_2B_3} = \mathcal{G}^{x}_{A_2C_3}$$

$$\mathcal{G}_{A_2A_2} = \begin{vmatrix} \frac{4K+28G}{3} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{4K+28G}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{4K+28G}{3} \end{vmatrix}$$

Tableau 2 (suite)

$$\mathcal{G}_{A_1A_3} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{G}{3} & -\frac{2\sqrt{2}G}{3} \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad ; \quad \mathcal{G}_{B_3C_3} = \begin{vmatrix} -\frac{G}{3} & \frac{2G}{3\sqrt{3}} & -\frac{G\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} \\ -\frac{2G}{3\sqrt{3}} & \frac{4G}{9} & -\frac{2G\sqrt{2}}{9} \\ \frac{\sqrt{2}G}{3\sqrt{3}} & -\frac{2\sqrt{2}G}{9} & \frac{2G}{9} \end{vmatrix}$$

$$\mathcal{G}_{A_1B_3} = \begin{vmatrix} \frac{G}{4} & -\frac{G}{4\sqrt{3}} & -\frac{G\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \\ -\frac{G}{4\sqrt{3}} & \frac{G}{12} & \frac{G\sqrt{2}}{3} \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad ; \quad \mathcal{G}_{A_1C_3} = \mathcal{G}^{x}_{A_1B_3}$$

$$\mathcal{G}_{C_3A_3} = \begin{vmatrix} \frac{G}{4} & \frac{G}{12\sqrt{3}} & -\frac{G\sqrt{2}}{6\sqrt{3}} \\ -\frac{5G}{4\sqrt{3}} & -\frac{5G}{36} & \frac{5G}{9\sqrt{2}} \\ -\frac{G}{\sqrt{6}} & -\frac{G}{9\sqrt{2}} & \frac{2G}{9} \end{vmatrix} \quad ; \quad \mathcal{G}_{A_3B_3} = \mathcal{G}^{\sim x}_{C_3A_3}$$

Dans le tableau 3, nous représentons les matrices $\mathcal{G}$ et les vecteurs $\underline{r}$ correspondant aux mailles 1 qui interviennent dans le calcul des différents $\mathcal{C}^{q}_{ij}$

Tableau 3

l	000	100	010	$\bar{1}00$	$0\bar{1}0$	$1\bar{1}0$	$\bar{1}10$
$\mathcal{C}^{q}_{11}$	$\mathcal{G}_{A_1A_1}$	$\mathcal{G}^{\sim z}_{C_3A_3}$	$\mathcal{G}^{\sim zx}_{C_3A_3}$	$\mathcal{G}^{z}_{C_3A_3}$	$\mathcal{G}^{xz}_{C_3A_3}$	$\mathcal{G}^{z}_{B_3C_3}$	$\mathcal{G}^{z\sim}_{B_3C_3}$
$\frac{\underline{r}}{a}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \sqrt{2}/\sqrt{3} \\ \sqrt{2} \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\sqrt{2}/\sqrt{3} \\ +\sqrt{2} \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\sqrt{2}/\sqrt{3} \\ -\sqrt{2} \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \sqrt{2}/\sqrt{3} \\ -\sqrt{2} \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2\sqrt{2}/\sqrt{3} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -2\sqrt{2}/\sqrt{3} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$

Avec $\mathcal{C}^{q}_{22} = \mathcal{C}^{q\,z}_{11}$; $\mathcal{C}^{q}_{33} = \mathcal{C}^{q\,z\sim}_{11}$; $\mathcal{C}^{q}_{44} = \mathcal{C}^{q\sim}_{11}$

l	000	$\bar{1}00$	$0\bar{1}0$	$00\bar{1}$	$\bar{1}0\bar{1}$	$0\bar{1}\bar{1}$
$\mathcal{C}^{q}_{13}$	$\mathcal{G}_{A_1A_3}$	$\mathcal{G}^{x}_{A_1B_3}$	$\mathcal{G}_{A_1B_3}$	$\mathcal{G}^{\sim z}_{A_1A_3}$	$\mathcal{G}^{\sim xz}_{A_1B_3}$	$\mathcal{G}^{\sim z}_{A_1B_3}$
$\frac{\underline{r}}{a}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 2\sqrt{2}/3 \\ 4/3 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\sqrt{2}/\sqrt{3} \\ -\sqrt{2}/3 \\ 4/3 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \sqrt{2}/\sqrt{3} \\ -\sqrt{2}/3 \\ 4/3 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 2\sqrt{2}/3 \\ -4/3 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\sqrt{2}/\sqrt{3} \\ -\sqrt{2}/3 \\ -\ 4/3 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \sqrt{2}/\sqrt{3} \\ -\sqrt{2}/3 \\ -\ 4/3 \end{pmatrix}$

Avec $\mathcal{C}^{q}_{24} = \mathcal{C}^{q\sim}_{13}$

Tableau 3 (suite)

1	000	$0\bar{1}0$	$\bar{1}00$
$\mathcal{C}^{q}_{23}$	$\mathcal{G}_{A_2A_3}$	$\mathcal{G}_{A_2B_3}$	$\mathcal{G}^{x}_{A_2B_3}$
$\frac{r}{a}$	$\begin{cases} 0 \\ 2\sqrt{2}/3 \\ 1/3 \end{cases}$	$\begin{cases} \sqrt{2}/\sqrt{3} \\ -\sqrt{2}/3 \\ 1/3 \end{cases}$	$\begin{cases} -\sqrt{2}/\sqrt{3} \\ -\sqrt{2}/3 \\ 1/3 \end{cases}$

1	000
$\mathcal{C}^{q}_{12}$	$\mathcal{G}_{A_1A_2}$
$\frac{r}{a}$	$\begin{cases} 0 \\ 0 \\ 1 \end{cases}$

Avec $\mathcal{C}^{q}_{14} = \mathcal{C}^{q\ z}_{23}$ (et $q_z \longrightarrow -q_z$) ; $\mathcal{C}^{q}_{24} = \mathcal{C}^{q\sim}_{13}$

La connaissance de $\mathcal{C}^{q}_{11}$, $\mathcal{C}^{q}_{12}$, $\mathcal{C}^{q}_{13}$, $\mathcal{C}^{q}_{14}$ nous permet de représenter le tableau complet des $\mathcal{C}^{q}_{ij}$ ou $\mathcal{C}_{ij}(\underline{q})$

$$
\begin{array}{cccc}
\mathcal{C}_{11}(\underline{q}) & \mathcal{C}_{12}(\underline{q}) & \mathcal{C}_{13}(\underline{q}) & \mathcal{C}_{14}(\underline{q}) \\
\mathcal{C}^{\sim}_{12}(-\underline{q}) & \mathcal{C}^{z}_{11}(\underline{q}) & \mathcal{C}^{z}_{14}(-q_z) & \mathcal{C}^{\sim}_{13}(\underline{q}) \\
\mathcal{C}^{\sim}_{13}(-\underline{q}) & \mathcal{C}^{\sim z}_{14}\begin{pmatrix} -q_x \\ -q_y \end{pmatrix} & \mathcal{C}^{\sim z}_{11}(\underline{q}) & \mathcal{C}^{\sim}_{12}(\underline{q}) \\
\mathcal{C}^{\sim}_{14}(-\underline{q}) & \mathcal{C}_{13}(-\underline{q}) & \mathcal{C}_{12}(-\underline{q}) & \mathcal{C}^{\sim}_{11}(\underline{q})
\end{array}
\qquad (20)
$$

En appliquant la formule (19) et en utilisant les valeurs des $\mathcal{G}_{A_iA_j}$ du tableau 2, on peut calculer les $\mathcal{C}_{ij}$, $\mathcal{A}_{ij}$ et $\mathcal{B}_{ij}$. Le tableau 4 représente les résultats du calcul. On a décomposé l'expression de certaines matrices pour faciliter l'application des opérations transposition, symétrie, ou changement de signe de coordonnées qui permettent de passer des matrices d'indice 11, 12, 13, 14 tabulée ci-dessous (4) aux autres, à l'aide des relations (20)

Tableau 4 Matrices d'ordre 0, 1 et 2.

$$
\mathcal{C}_{11} = \frac{1}{m}\begin{vmatrix} \frac{29G+4K}{3} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{29G+4K}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{32G+4K}{3} \end{vmatrix} ; \quad \mathcal{C}_{12} = \frac{1}{m}\begin{vmatrix} -4G & 0 & 0 \\ 0 & -4G & 0 \\ 0 & 0 & -K \end{vmatrix}
$$

$$
\mathcal{C}_{13} = \frac{1}{m}\begin{vmatrix} G & 0 & 0 \\ 0 & G & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} ; \quad \mathcal{C}_{14} = \frac{1}{m}\begin{vmatrix} -\frac{4K+20G}{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{4K+20G}{3} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{K+32G}{3} \end{vmatrix}
$$

Matrices d'ordre 0

Tableau 4 (suite)

$$\mathcal{O}_{11} = \frac{ia\ 4G}{3\ m}\begin{vmatrix} 0 & 0 & -q_x \\ 0 & 0 & -q_y \\ q_x & q_y & 0 \end{vmatrix} \; ; \; \mathcal{O}_{12} = \frac{ia}{m}\ q_z \begin{vmatrix} 4G & 0 & 0 \\ 0 & 4G & 0 \\ 0 & 0 & K \end{vmatrix}$$

$$\mathcal{O}_{13} = \underbrace{\frac{ia\sqrt{2}G}{3\ m}\begin{vmatrix} q_y & q_x & 0 \\ q_x & -q_y & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}}_{\mathcal{O}_{13}^{s}} + \underbrace{\frac{ia\ 4G}{3\ m}\begin{vmatrix} 0 & 0 & q_x \\ 0 & 0 & q_y \\ -q_x & -q_y & 0 \end{vmatrix}}_{\mathcal{O}_{13}^{a}}$$

$$\mathcal{O}_{14} = \underbrace{\frac{ia\sqrt{2}}{m}\cdot\frac{16G-4K}{9}\begin{vmatrix} q_y & q_x & 0 \\ q_x & -q_y & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}}_{\mathcal{O}_{14}'} + \underbrace{\frac{ia}{m}\ \frac{16G-4K}{9}\begin{vmatrix} 0 & 0 & q_x \\ 0 & 0 & q_y \\ q_x & q_y & 0 \end{vmatrix}}_{\mathcal{O}_{14}''} + \underbrace{\frac{ia}{m}\ q_z \begin{vmatrix} -\frac{4K+20G}{9} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{4K+20G}{9} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{K+32G}{9} \end{vmatrix}}_{\mathcal{O}_{14}^{z}}$$

Matrices d'ordre 1

$$\mathcal{E}_{11} = \frac{Ga^2}{m}\begin{vmatrix} \frac{5}{9}q_x^2 - q_y^2 & \frac{14}{9}q_x q_y & -\frac{8\sqrt{2}}{9}q_x q_y \\ \frac{14}{9}q_x q_y & -q_x^2 + \frac{5}{9}q_y^2 & -\frac{4\sqrt{2}}{9}(q_x^2 - q_y^2) \\ -\frac{8\sqrt{2}}{9}q_x q_y & -\frac{4\sqrt{2}}{9}(q_x^2 - q_y^2) & -\frac{8}{9}(q_x^2 + q_y^2) \end{vmatrix}$$

$$\mathcal{E}_{12} = \frac{a^2}{2m}\ q_z^2 \begin{vmatrix} 4G & 0 & 0 \\ 0 & 4G & 0 \\ 0 & 0 & K \end{vmatrix}$$

$$\mathcal{E}_{13} = \underbrace{\frac{Ga^2}{m}\begin{vmatrix} -\frac{3q_x^2+q_y^2+8q_z^2}{9} & -\frac{2}{9}q_x q_y & 0 \\ -\frac{2}{9}q_x q_y & -\frac{q_x^2+3q_y^2+8q_z^2}{9} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}}_{\mathcal{E}_{13}^{s}} + \underbrace{\frac{2\sqrt{2}Ga^2}{9m}\begin{vmatrix} 0 & 0 & -2q_x q_y \\ 0 & 0 & q_y^2 - q_x^2 \\ 2q_x q_y & q_x^2 - q_y^2 & 0 \end{vmatrix}}_{\mathcal{E}_{13}^{a}} + \underbrace{\frac{16Ga^2}{9m}q_z \begin{vmatrix} 0 & 0 & q_x \\ 0 & 0 & q_y \\ q_x & q_y & 0 \end{vmatrix}}_{\mathcal{E}_{13}^{z}}$$

Tableau 4 (suite)

$$\mathcal{E}_{14} = \frac{a^2}{m}\begin{vmatrix} q_x^2\frac{4K+8G}{9}+q_y^2\frac{4K+56G}{27}+q_z^2\frac{4K+20G}{54} & 2q_xq_y\frac{4K-16G}{27} & -\sqrt{2}\,q_xq_y\frac{4K-16G}{27} \\ 2\,q_xq_y\frac{4K-16G}{27} & q_x^2\frac{4K+56G}{27}+q_y^2\frac{4K+8G}{9}+q_z^2\frac{4K+20G}{54} & (q_x^2-q_y^2)\frac{2\sqrt{2}K-8\sqrt{2}G}{27} \\ -\sqrt{2}\,q_xq_y\frac{4K-16G}{27} & (q_x^2-q_y^2)\frac{2\sqrt{2}K-8\sqrt{2}G}{27} & (q_x^2+q_y^2)\frac{2K+64G}{27}+q_z^2\frac{K+32G}{54} \end{vmatrix}$$

$\mathcal{E}_{14}^{s}$

$$+\frac{a^2}{m}\cdot\frac{4K-16G}{27}\,q_z\begin{vmatrix} \sqrt{2}\,q_y & \sqrt{2}q_x & q_x \\ \sqrt{2}\,q_x & -\sqrt{2}q_y & q_y \\ q_x & q_y & 0 \end{vmatrix}$$

$\mathcal{E}_{14}^{z}$

Matrices d'ordre 2

Les équations générales (13) et (15) établies au premier paragraphe s'écrivent, dans le cas particulier de la glace et avec les notations choisies

$$\mathcal{E}_{11}\,\underline{w}_1 + \mathcal{E}_{12}\,\underline{w}_2 + \mathcal{E}_{13}\,\underline{w}_3 + \mathcal{E}_{14}\,\underline{w}_4 + \sqrt{m}\sum_i \omega_{1i}\,\underline{W} = 0 \qquad (21)$$

$$\mathcal{E}_{21}\,\underline{w}_1 + \mathcal{E}_{22}\,\underline{w}_2 + \mathcal{E}_{23}\,\underline{w}_3 + \mathcal{E}_{24}\,\underline{w}_4 + \sqrt{m}\sum_i \omega_{2i}\,\underline{W} = 0 \qquad (22)$$

$$\mathcal{E}_{31}\,\underline{w}_1 + \mathcal{E}_{32}\,\underline{w}_2 + \mathcal{E}_{33}\,\underline{w}_3 + \mathcal{E}_{34}\,\underline{w}_4 + \sqrt{m}\sum_i \omega_{3i}\,\underline{W} = 0 \qquad (23)$$

$$\mathcal{E}_{41}\,\underline{w}_1 + \mathcal{E}_{42}\,\underline{w}_2 + \mathcal{E}_{43}\,\underline{w}_3 + \mathcal{E}_{44}\,\underline{w}_4 + \sqrt{m}\sum_i \omega_{4i}\,\underline{W} = 0 \qquad (24)$$

$$\sum_j \omega_{j1}\,\underline{w}_1 + \sum_j \omega_{j2}\,\underline{w}_2 + \sum_j \omega_{j3}\,\underline{w}_3 + \sum_j \omega_{j4}\,\underline{w}_4 - 4\sqrt{m}\,\Omega^2\,\underline{W} + \sqrt{m}\sum_{ij}\mathcal{E}_{ij}\,\underline{W} = 0 \qquad (25)$$

Le calcul des $\sum_i \omega_{ji}$ et $\sum_j \omega_{ji}$ est assez facile grâce à la décomposition de ω_{11}, ω_{12}, ω_{13}, ω_{14} dans le tableau 4 qui permet d'exprimer les autres ω_{ji} par de simples changements de signes portant sur les éléments de décomposition des 4 matrices de base.

Le résultat du calcul est le suivant :

$$\begin{aligned} \sum_i \omega_{1i} &= \Delta_1 + \Delta_2 = -\sum_j \omega_{j1} \\ \sum_i \omega_{2i} &= -\Delta_1 + \Delta_2 = -\sum_j \omega_{j2} \\ \sum_i \omega_{3i} &= \Delta_1 - \Delta_2 = -\sum_j \omega_{j3} \\ \sum_i \omega_{4i} &= -\Delta_1 - \Delta_2 = -\sum_j \omega_{j4} \end{aligned} \qquad (26)$$

avec les valeurs suivantes de Δ_1 et Δ_2

$$\Delta_1 = \frac{ia}{m}\,\frac{16G-4K}{9}\begin{vmatrix} q_z & 0 & q_x \\ 0 & q_z & q_y \\ q_x & q_y & -2q_z \end{vmatrix} \quad ; \quad \Delta_2 = \frac{ia\sqrt{2}}{m}\,\frac{19G-4K}{9}\begin{vmatrix} q_y & q_x & 0 \\ q_x & -q_y & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \qquad (27)$$

On posera

$$\begin{cases} \underline{u}_1 = -\underline{w}_1 + \underline{w}_2 - \underline{w}_3 + \underline{w}_4 \\ \underline{u}_2 = -\underline{w}_1 - \underline{w}_2 + \underline{w}_3 + \underline{w}_4 \end{cases} \tag{28}$$

Dans ces conditions l'équation (25) s'écrit

$$\Delta_1 \underline{u}_1 + \Delta_2 \underline{u}_2 - 4\sqrt{m}\,\Omega^2 W + \sqrt{m} \sum_{ij} \mathcal{E}_{ij} \underline{W} = 0 \tag{29}$$

Des équations (21), (22), (23), (24), on peut tirer par addition et soustraction les deux équations suivantes :

$$(\mathcal{C}_{11} - \mathcal{C}_{12} + \mathcal{C}_{13} - \mathcal{C}_{14})\,\underline{u}_1 - 4\sqrt{m}\,\Delta_1 \underline{W} = 0 \tag{30}$$

$$(\mathcal{C}_{11} + \mathcal{C}_{12} - \mathcal{C}_{13} - \mathcal{C}_{14})\,\underline{u}_2 - 4\sqrt{m}\,\Delta_2 \underline{W} = 0 \tag{31}$$

Les coefficients de $\underline{u}_1$ et $\underline{u}_2$ sont deux matrices simples Γ_1 et Γ_2

$$\begin{cases} \Gamma_1 = \dfrac{1}{m} \dfrac{64G + 8K}{3} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \mathcal{C}_{11} - \mathcal{C}_{12} + \mathcal{C}_{13} - \mathcal{C}_{14} \\ \Gamma_2 = \dfrac{1}{m} \begin{vmatrix} \dfrac{34G + 8K}{3} & 0 & 0 \\ 0 & \dfrac{34G + 8K}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \dfrac{64G + 8K}{3} \end{vmatrix} = \mathcal{C}_{11} + \mathcal{C}_{12} - \mathcal{C}_{13} - \mathcal{C}_{14} \end{cases} \tag{32}$$

Finalement, le système de cinq équations vectorielles en $\underline{w}_1\ \underline{w}_2\ \underline{w}_3\ \underline{w}_4$ se réduit à un système de trois équations vectorielles entre lesquelles il faut éliminer $\underline{u}_1$ et $\underline{u}_2$.

$$\Gamma_1 \underline{u}_1 = 4\sqrt{m}\,\Delta_1 \underline{W} \tag{33}$$

$$\Gamma_2 \underline{u}_2 = 4\sqrt{m}\,\Delta_2 \underline{W} \tag{34}$$

$$\Delta_1 \underline{u}_1 + \Delta_2 \underline{u}_2 - 4\sqrt{m}\,\Omega^2 \underline{W} + \sqrt{m} \sum_{ij} E_{ij} \underline{W} = 0 \tag{35}$$

L'élimination de $\underline{u}_1$ et $\underline{u}_2$ conduit à l'équation vectorielle

$$\Omega^2 \underline{W} = \left[\Delta_1 \Gamma_1^{-1} \Delta_1 + \Delta_2 \Gamma_2^{-1} \Delta_2 + \frac{1}{4} \sum_{ij} \mathcal{E}_{ij} \right] \underline{W} = \mathcal{F} \underline{W} \tag{36}$$

Le calcul de $\mathcal{F}$ se fait à partir des expressions (32), (27), en utilisant les valeurs de $\mathcal{E}_{ij}$ contenues dans le tableau 4 et les relations de la formule (20). $\mathcal{F}$ est finalement défini par la relation tensorielle (37) (cf. formule (17)).

$$\begin{vmatrix} \mathcal{F}_{xx} \\ \mathcal{F}_{yy} \\ \mathcal{F}_{zz} \\ \mathcal{F}_{yz} \\ \mathcal{F}_{zx} \\ \mathcal{F}_{xy} \end{vmatrix} = \frac{a^2}{27\ m}\ \mathfrak{M} \begin{vmatrix} q_x^2 \\ q_y^2 \\ q_z^2 \\ q_y q_z \\ q_z q_x \\ q_x q_y \end{vmatrix} \tag{37}$$

L'expression de $\mathfrak{M}$ est donnée dans le tableau 5.

Tableau 5

Termes $\neq 0$ de la matrice $\mathfrak{M}$

$30G + 12K - \frac{2(4G - K)^2}{8G + K} - \frac{(19G - 4K)^2}{17G + 4K}$	$26G + 4K - \frac{(19G - 4K)^2}{17G + 4K}$	$40G + 2K - \frac{2(4G - K)^2}{8G + K}$			
$26G + 4K - \frac{(19G - 4K)^2}{17G + 4K}$	$30G + 12K - \frac{2(4G - K)^2}{8G + K} - \frac{(19G - 4K)^2}{17G + 4K}$	$40G + 2K - \frac{2(4G - K)^2}{8G + K}$			
$40G + 2K - \frac{2(4G - K)^2}{8G + K}$	$40G + 2K - \frac{2(4G - K)^2}{8G + K}$	$16G + 14K - \frac{8(4G - K)^2}{8G + K}$			
			$4K + 32G + \frac{2(4G - K)^2}{8G + K}$		
				$4K + 32G + \frac{2(4G - K)^2}{8G + K}$	
					$8K + 4G - \frac{2(4G - K)^2}{8G + K}$

L'identification de la formule (18) et de la formule (37) permet de déterminer les valeurs des c_{ij} (tableau 6) (on vérifie la relation $c_{66} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$).

Tableau 6

$$c_{11} = c_{22} = \frac{\rho a^2}{27m}\left[30G + 12K - \frac{2(4G - K)^2}{8G + K} - \frac{(19G - 4K)^2}{17G + 4K}\right]$$

$$c_{33} = \frac{\rho a^2}{27m}\left[16G + 14K - \frac{8(4G - K)^2}{8G + K}\right]$$

$$c_{66} = \frac{\rho a^2}{27m}\left[26G + 4K - \frac{(19G - 4K)^2}{17G + 4K}\right]$$

$$c_{55} = c_{44} = \frac{\rho a^2}{27m}\left[40G + 2K - \frac{2(4G - K)^2}{8G + K}\right]$$

$$c_{23} = c_{31} = \frac{\rho a^2}{27m}\left[2K - 8G + \frac{4(4G - K)^2}{8G + K}\right]$$

$$c_{12} = \frac{\rho a^2}{27m}\left[4K - 22G - \frac{2(4G - K)^2}{8G + K} + \frac{(19G - 4K)^2}{17G + 4K}\right]$$

3 - COMPARAISON AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons calculé les valeurs numériques des c_{ij} de la même manière que A. Penny à partir de la valeur du module d'Young E et du rapport de Poisson μ déterminés par Northwood (48); nous avons utilisé les formules théoriques de μ et E établies par Penny à partir de la théorie de Voigt (49) pour les mélanges de microcristaux orientés au hasard.

$$\mu = \frac{c_{11} + c_{33} - 4\,c_{44} + 8\,c_{13} + 5\,c_{12}}{9\,c_{11} + 4\,c_{33} + 4\,c_{44} + 12\,c_{13} + 5\,c_{12}} \tag{38}$$

$$E = \frac{1}{3}\frac{[7c_{11} + 2c_{23} - 4c_{13} - 5c_{12} + 12c_{44}][2c_{11} + c_{33} + 2(2c_{13} + c_{12})]}{9c_{11} + 4c_{33} + 12c_{13} + 5c_{12} + 4c_{44}} \tag{39}$$

Les valeurs numériques de Northwood sont $\mu = 0,335$ et $E = 9,8.10^{10}$ dyne.cm^{-2}.

De l'expression de μ on peut calculer, par approximations successives, la valeur de $\frac{G}{K}$

$$\frac{G}{K} = 0,034 \tag{40}$$

On détermine la valeur de K à partir des formules (39) et (40)

$$K = 1,77.10^{4} \text{ dyne.cm}^{-1} \tag{41}$$

En reportant les valeurs de K et G dans le tableau 6, on détermine les valeurs numériques des c_{ij}. Nous avons fait figurer dans le tableau 7 les valeurs des c_{ij} calculées par Penny, celles que nous avons calculées nous-mêmes par la même méthode et les valeurs expérimentales de Jona et Scherrer (50) à - 16°C. L'accord entre la théorie et l'expérience est sensiblement amélioré.

Tableau 7

valeur de c_{ij} en 10^{10} cgs

	Penny	Kahane	Jona et Scherrer
c_{11}	15,2	14,5	13,85
c_{33}	16,2	15,2	14,99
c_{44}	3,2	3,34	3,19
c_{31}	7	6,3	5,81
c_{12}	8	7	7,07

En admettant l'exactitude de la relation G = 0,034 K, les expressions des c_{ij} du tableau 6 deviennent

$$\begin{aligned} c_{11} &= 8,17\ K\ .\ 10^{6} \text{ cgs} \\ c_{33} &= 8,57\ K\ .\ 10^{6} \text{ cgs} \\ c_{44} &= 1,90\ K\ .\ 10^{6} \text{ cgs} \\ c_{31} &= 3,56\ K\ .\ 10^{6} \text{ cgs} \\ c_{12} &= 3,94\ K\ .\ 10^{6} \text{ cgs} \end{aligned} \tag{42}$$

---

* Dans l'article de Penny, le signe imprimé est - ce qui est inexact.

En utilisant les valeurs de Jona et Scherrer à - 16°, on peut déterminer les valeurs suivantes de K :

$$K = 1,70 \; ; \; 1,75 \; ; \; 1,68 \; ; \; 1,64 \; ; \; 1,80 \quad 10^4 \text{ cgs.} \tag{43}$$

Récemment, Zarembovitch (32) a déterminé les vitesses des ondes acoustiques parallèlement et perpendiculairement à l'axe optique de 0°C à - 170°C. A 0°, on déduit de ses mesures les valeurs suivantes de c_{11} et c_{33}

$$c_{11} = 14,4 \quad 10^{10} \text{ cgs} \longrightarrow K = 1,76 \; . \; 10^4 \text{ cgs}$$

$$c_{33} = 15,7 \quad 10^{10} \text{ cgs} \longrightarrow K = 1,83 \; . \; 10^4 \text{ cgs}$$

Ainsi le modèle mécanique de la glace que nous avons utilisé permet de rendre compte, de manière satisfaisante, des résultats expérimentaux concernant les constantes élastiques.

Il permet de déterminer à 5 % près la valeur de K : $K = 1,76 \; . \; 10^4$ cgs l'incertitude sur K est d'ailleurs du même ordre de grandeur que l'incertitude sur les valeurs des c_{ij} .

On remarque que cette valeur est proche de celle que nous avons déterminée par l'effet Raman sur *un modèle plus simple* : cette question sera étudiée en détail dans le chapitre VI.

CHAPITRE VI

DISCUSSION DES MODÈLES DYNAMIQUES

1 - COMPARAISON ENTRE LE MODELE CARACTERISE PAR UNE SEULE CONSTANTE K ET LE MODELE CARACTERISE PAR DEUX CONSTANTES K ET G.

Pour interpréter le spectre Raman de basse fréquence de la glace, nous avons utilisé un modèle dynamique caractérisé par une seule constante K (chap. IV, parag. 1) et nous avons calculé K à partir des fréquences *optiques*, observées : $K = 1,78.10^4$ cgs à 0°C.

Pour calculer les constantes élastiques de la glace, nous avons utilisé un modèle caractérisé par la même constante K mais, en plus, nous avons fait intervenir une constante G d'ouverture d'angle de valence (chap. VI, parag. 3). A partir des valeurs expérimentales du rapport de Poisson et du module d'Young, nous avons calculé K et G : $K = 1,77.10^4$ cgs et $G = 0,06.10^4$ cgs et retrouvé, à partir des valeurs ainsi déterminées de K et G, les valeurs des c_{ij} proches des valeurs expérimentales.

Un modèle unique peut-il rendre compte des résultats obtenus dans les domaines optique et acoustique ?

Dans le modèle le plus simple, (modèle K), les valeurs des constantes élastiques sont données par les formules du tableau 6 (chap. V, parag. 3) où l'on fait G = 0 soit

$$c_{11} = c_{22} = c_{33} = c_{23} = c_{31} = c_{12} = \frac{\rho a^2}{27\,m}.\ 6K$$

$$c_{66} = c_{55} = c_{44} = 0$$

Ce qui est absolument incompatible avec les résultats expérimentaux.

Dans le modèle plus complexe (modèle KG), on verra qu'il n'est plus possible d'interpréter le spectre Raman de basse fréquence. Les fréquences optiques sont, en effet, données par l'équation (10) (chap. V, parag. 1) dans laquelle, lorsque $|\underline{q}|$ tend vers 0, ω^2 tend vers une valeur finie (branches optiques du spectre de fréquences).

L'équation (10) devient

$$\omega^2\ \underline{W}_k - \sum_{k'}\ \mathcal{C}_{kk'}\ \underline{W}_{k'} = 0$$

où les expressions $\mathcal{C}_{kk'}$ sont les matrices d'ordre 0 déjà calculées (tableau 4, chap. V) :

$$\mathcal{C}_{11} = \frac{1}{m}\begin{vmatrix} \frac{29G + 4K}{3} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{29G + 4K}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{32G + 4K}{3} \end{vmatrix} \qquad \mathcal{C}_{12} = \frac{1}{m}\begin{vmatrix} -4G & 0 & 0 \\ 0 & -4G & 0 \\ 0 & 0 & -K \end{vmatrix}$$

$$\mathcal{C}_{13} = \frac{1}{m}\begin{vmatrix} G & 0 & 0 \\ 0 & G & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \qquad \mathcal{C}_{14} = \frac{1}{m}\begin{vmatrix} -\frac{4K + 20G}{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{4K + 20G}{3} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{K + 32G}{3} \end{vmatrix}$$

Les ω^2 des modes optiques sont les valeurs propres de la matrice à 12 lignes, 12 colonnes.

$$\begin{array}{cccc} \mathcal{C}_{11} & \mathcal{C}_{12} & \mathcal{C}_{13} & \mathcal{C}_{14} \\ \mathcal{C}_{12} & \mathcal{C}_{11} & \mathcal{C}_{14} & \mathcal{C}_{13} \\ \mathcal{C}_{13} & \mathcal{C}_{14} & \mathcal{C}_{11} & \mathcal{C}_{12} \\ \mathcal{C}_{14} & \mathcal{C}_{13} & \mathcal{C}_{12} & \mathcal{C}_{11} \end{array}$$

On diagonalise partiellement cette matrice en reclassant les lignes et les colonnes sous la forme

$\mathcal{A}$	0	0
0	$\mathcal{A}$	0
0	0	$\mathcal{B}$

Les matrices $\mathcal{A}$ étant associées aux vecteurs $(x_1\ x_2\ x_3\ x_4)$ et $(y_1\ y_2\ y_3\ y_4)$; la matrice $\mathcal{B}$, au vecteur $(z_1\ z_2\ z_3\ z_4)$

$$\mathcal{A} = \frac{1}{m} \begin{vmatrix} \frac{29G + 4K}{3} & -4G & G & -\frac{4K + 20G}{3} \\ -4G & \frac{29G + 4K}{3} & -\frac{4K + 20G}{3} & G \\ G & -\frac{4K + 20G}{3} & \frac{29G + 4K}{3} & -4G \\ -\frac{4K + 20G}{3} & -G & -4G & \frac{29G + 4K}{3} \end{vmatrix}$$

$$\mathcal{B} = \frac{1}{m} \begin{vmatrix} \frac{32G + 4K}{3} & -K & 0 & -\frac{K + 32G}{3} \\ -K & \frac{32G + 4K}{3} & -\frac{K + 32G}{3} & 0 \\ 0 & -\frac{K + 32G}{3} & \frac{32G + 4K}{3} & -K \\ -\frac{K + 32G}{3} & 0 & -K & \frac{32G + 4K}{3} \end{vmatrix}$$

Les valeurs propres de la matrice $\mathcal{A}$ sont :

$\lambda_1 = 0$ associé au vecteur propre $x_1 = + x_2 = + x_3 = + x_4$

$\lambda_2 = \frac{8K + 64G}{3m}$ ——— $x_1 = - x_2 = + x_3 = - x_4$

$\lambda_3 = \frac{8K + 34G}{3m}$ ——— $x_1 = + x_2 = - x_3 = - x_4$

$\lambda_4 = \frac{18G}{3m}$ ——— $x_1 = - x_2 = - x_3 = + x_4$

Les mêmes valeurs propres sont naturellement associées aux vecteurs propres définis à partir de $y_1\ y_2\ y_3\ y_4$, correspondant ainsi aux mouvements doublement dégénérés dans le plan xOy.

Les valeurs propres de la matrice $\mathcal{B}$ sont :

$\lambda'_1 = 0$ associé au vecteur propre $z_1 = + z_2 = + z_3 = + z_4$

$\lambda'_2 = \frac{8K + 64G}{3m}$ ——— $z_1 = - z_2 = + z_3 = - z_4$

$\lambda'_3 = \frac{2K + 64G}{3m}$ ——— $z_1 = + z_2 = - z_3 = - z_4$

$\lambda'_4 = \frac{6K}{3m}$ ——— $z_1 = - z_2 = - z_3 = + z_4$

Le tableau des pulsations des modes optiques est alors

Tableau 1

(les modes actifs en Raman sont soulignés)

$\alpha_1 = \left(\frac{8K + 64G}{3\ m}\right)^{1/2} : \underline{A_{1g}}$	$\beta_1 = \left(\frac{8K + 64G}{3\ m}\right)^{1/2} : \underline{E_g^-}$
$\alpha_2 = \left(\frac{2K + 64G}{3\ m}\right)^{1/2} : B_{1g}$	$\beta_2 = \left(\frac{8K + 34G}{3\ m}\right)^{1/2} : \underline{E_g^+}$
$\alpha_3 = \left(\frac{6K}{3m}\right)^{1/2} : B_{2u}$	$\beta_3 = \left(\frac{18G}{3m}\right)^{1/2} : E_u^+$

La figure 14 représente les mouvements propres des atomes d'oxygène du motif du réseau (cf. fig. 1).

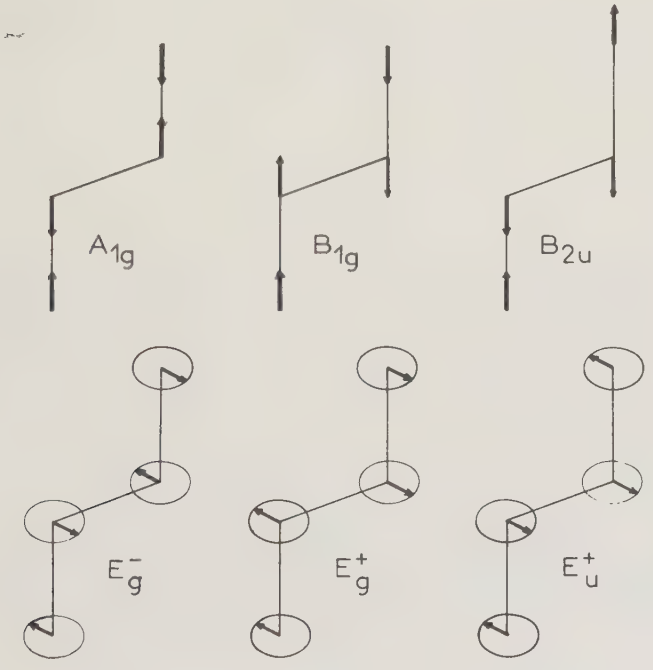

Figure 14 - Représentation des mouvements propres du motif du réseau (cf figure 1)

En reportant dans le tableau 1 les valeurs de K et G calculées à partir des constantes élastiques, on obtient pour les fréquences actives (soulignées) les valeurs (à O°C)

$$\nu(A_{1g}) = 238\ cm^{-1} \quad \nu(E_g^-) = 227\ cm^{-1} \quad \nu(E_g^+) = 238\ cm^{-1}$$

Il y a donc un écart important entre $\nu(A_{1g})$ et $\nu(E_g^-)$ d'une part et $\nu(E_g^+)$ d'autre part et les fréquences ainsi calculées sont très différentes de la valeur expérimentale $\tau = 212\ cm^{-1}$.

Le choix d'autres valeurs pour K et G permet d'ajuster l'une des fréquences à la valeur expérimentale mais l'écart signalé existe toujours si G est $\neq 0$. Le modèle (K, G) ne peut donc pas rendre compte de la superposition des trois fréquences observée dans le spectre Raman. Plus généralement, il semble que tout modèle de symétrie D_{6h}^4 qui permet de calculer les c_{ij} avec une approximation suffisante, sépare les fréquences E_g^+ et E_g^- .

Un modèle plus complexe a été étudié par Kyogoku (17) avec des hypothèses très différentes des notres ; Kyogoku calcule les fréquences propres du système formé par une molécule H_2O, les

deux atomes d'oxygène et les deux groupes hydroxyle voisins. Le modèle est de symétrie C_{2v} avec l'axe C_2 bissecteur de la molécule H_2O. L'énergie potentielle de ce système à 9 corps est exprimée par une formule d'Urey-Bradley à 6 paramètres. Avec des valeurs convenables de ces paramètres, Kyogoku détermine les 21 fréquences propres que nous représentons dans le tableau 2 avec les notations de l'auteur et les types de symétrie qu'il indique. Nous les avons classées par ordre de grandeur : on retrouve les fréquences associées aux mouvements essentiellement intramoléculaires dans les colonnes (1) et (2), intermoléculaires dans les colonnes (4) et (5) et les fréquences de libration dans la colonne (3).

Tableau 2

Fréquences propres calculées par Kyogoku (en cm^{-1})

col (1)	col (2)	col (3)	col (4)	col (5)
ν_1 = 3215	ν_3 = 1638 (A_1)	ν_4 = 780	ν_5 = 219 (A_1)	ν_6 = 135
ν_2 = 3153 (A_1)		ν_9 = 821 (A_2)	ν_{15} = 210 (B_1)	ν_7 = 72
ν_{12} = 3216		ν_{10} = 667	ν_{20} = 213 (B_2)	ν_8 = 36
ν_{17} = 3248 (B_2)		ν_{13} = 831 (B_1)		ν_{11} = 36
		ν_{14} = 668		ν_{16} = 36
		ν_{18} = 767 (B_2)		ν_{21} = 36
		ν_{19} = 666		

On remarque que la raie 212 cm^{-1} correspond, dans le modèle de Kyogoku à 3 mouvements propres (col (4)) ce qui confirme notre hypothèse sur la nature complexe de cette raie. Les types de symétrie de ces trois mouvements, rapportés à *l'axe particulier* du système *pseudomoléculaire* de Kyogoku n'ont pas une signification directe, rapportés aux *axes principaux* du *réseau* cristallin. Le modèle de Kyogoku ne semble donc pas adapté à l'étude du caractère de polarisation des vibrations propres du réseau de la glace.

x x x

Nous avons montré plus haut que deux modèles, (K) et (K, G), semblent nécessaires pour traduire les résultats obtenus en Raman et dans l'étude des constantes élastiques. Il faut également noter (cf début du paragraphe) la concordance des valeurs de K associées aux deux modèles ; les études récentes de Zarembovitch (32) montrent que cette concordance se conserve lorsque la température décroit. Zarembovitch détermine la fréquence des ondes stationnaires dans un cristal de hauteur d ; la vitesse des ondes est $v = 2d\,\nu = \left(\frac{c}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}}$. Les mesures ayant été faites avec $\underline{v}$ parallèle ou perpendiculaire à l'axe optique, on a

$$c_{11} = v_{11}^2\,\rho = 4\,d^2\rho\,\nu_{11}^2$$

$$c_{33} = v_{33}^2\,\rho = 4\,d^2\,\rho\,\nu_{33}^2$$

D'autre part, d'après le tableau 6 du chapitre V et la valeur de G = 0,034 K ;

$$c_{11} = \frac{\rho\,a^2}{27\ m}\ 9,39\ K$$

$$c_{33} = \frac{\rho\,a^2}{27\ m}\ 9,85\ K$$

Ainsi K est proportionnel à ν^2 ; d'autre part, en Raman, $\tau_1 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{8K}{3m}}$ donc τ_1, ν_{11} et ν_{33} doivent évoluer de la même manière, si la constante K est la même dans les deux phénomènes.

Nous comparons cette évolution dans le tableau 3 où figurent les valeurs de ν_{11} et ν_{33} déterminées par Zarembovitch et les valeurs de τ_1 déterminées dans notre étude ; nous faisons également figurer, entre parenthèses, les rapports

$$\frac{\nu_{11}}{\nu_{11}(0)} \quad \frac{\nu_{33}}{\nu_{33}(0)} \quad \text{et} \quad \frac{\tau_1}{\tau_1(0)}$$

Tableau 3

	0°C	- 50°C	- 90°C	- 130°C	- 170°C	
ν_{11}	0,1324 (1)	0,1366 (1,03)	0,1396 (1,06)	0,1422 (1,075)	0,1446 (1,09)	en MC
ν_{33}	0,1380 (1)	0,1437 (1,04)	0,1468 (1,065)	0,1492 (1,08)	0,1510 (1,095)	en MC
τ_1	212 (1)	220 (1,04)	225 (1,06)	228 (1,075)	230 (1,085)	en cm^{-1}

Nous reconsidérerons plus loin (parag. 3) le problème des deux modèles (K) et (K,G). Auparavant nous allons montrer que les études précédentes nous permettent de calculer une température de Debye de la glace conforme aux résultats expérimentaux les plus récents.

2 - TEMPERATURE DE DEBYE DE LA GLACE.

Giguère (51) a mesuré la chaleur spécifique de la glace jusqu'à 10°K et montré que la variation de C_v entre 10°K et 20°K est correctement représentée par une courbe de Debye de température caractéristique $\vartheta_0 = 192°$. Il compare ce résultat aux valeurs de ϑ, déterminées par différentes méthodes et signale, en particulier, une valeur de $\vartheta_0 \simeq 100°$ déduite des constantes élastiques indiquée par Granicher (52).

Nous avons calculé par la méthode de Born et Von Karman (voir par exemple Blackman (53)) la température de Debye de la glace (54) et obtenu une valeur $\vartheta_0 = 127°$. En fait, les études de Flubacher, Leadbetter et Morrison (55) dont nous avons eu connaissance après notre étude, conduisent à une température de Debye de $\vartheta_0 = 226°K$, ce qui, avec des conventions convenables, est parfaitement cohérent avec notre calcul. En effet, la définition de la température de Debye est partiellement arbitraire comme nous allons le montrer.

Dans la théorie classique des chaleurs spécifiques, l'énergie du réseau cristallin s'écrit, pour une mole.

$$U = \int_0^\infty \frac{h\nu}{exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} f(\nu)\, d\nu \qquad (1)$$

$f(\nu)$, spectre de fréquence. En posant $\frac{h\nu}{kT} = x$

$$C_v = \frac{\delta U}{\delta T} = \int_0^\infty f(\nu)\, \frac{k^2 T}{h}\, \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}\, dx \qquad (2)$$

Pour $T \longrightarrow O$, seules les très basses fréquences interviendront dans l'intégrale. Si pour $\nu \longrightarrow O$, $f(\nu) \sim f_2 \cdot \nu^2$, on a

$$C_v = f_2 . k \left(\frac{kT}{h}\right)^3 \int_0^\infty \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}\, dx \qquad (3)$$

La loi de Debye, $C_v = \alpha T^3$ pour $T \longrightarrow O$, apparait donc comme une loi *limite* corollaire de la loi *limite* $f(\nu) = f_2 \nu^2$ lorsque $\nu \longrightarrow O$. Le coefficient f_2 caractérise donc le comportement thermique d'un corps au voisinage de O°K. On utilise en général, plutôt que f_2, la température de Debye ϑ_0 définie par

$$\int_0^{\nu_D} f_2 \nu^2 \, d\nu = 3N \text{ avec } \vartheta_D = \frac{h \nu_D}{k} \text{ d'où} \tag{4}$$

$$C_v = 9 \, Nk \left(\frac{T}{\vartheta_D}\right)^3 \int_0^{\infty} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \, dx \tag{5}$$

3 N représente ici le nombre de degrés de liberté *attribués* à une mole.

Dans la théorie de Born et Von Karman, f_2 est défini de la manière suivante : les seules fréquences excitées vers T = O°K sont les fréquences acoustiques ; si ΔV_B est un élément de volume de la 1ère zone de Brillouin, le nombre de fréquences correspondant est, pour une branche du spectre acoustique

$$\Delta n = L \frac{\Delta V_B}{V_B} \tag{6}$$

où L est le nombre de *mailles* du réseau dans une mole. $V_B = V_A^{-1}$ si V_A est le volume de la maille ; d'autre part

$$\Delta V_B = \sigma^2 \, \Delta\sigma \, \Delta\Omega \tag{7}$$

où $\Delta\Omega$ est l'angle solide associé à la direction du vecteur d'ondes $\underline{\sigma}$; à ce vecteur on associe par ailleurs les fréquences $\nu_1 = c_1\sigma$, $\nu_2 = c_2\sigma$, $\nu_3 = c_3\sigma$ où c_1, c_2 et c_3 sont les vitesses longitudinales et transversales relatives à la direction de propagation $\underline{\sigma}$; on peut alors écrire pour les 3 branches du spectre acoustique

$$\Delta n = \nu^2 \Delta\nu \, . \, 4\pi V_A L \int_{tout\ l'espace} (c_1^{-3} + c_2^{-3} + c_3^{-3}) \frac{\Delta\Omega}{4\pi} \tag{8}$$

Ce qui définit la fonction f_2 introduite précédemment

$$f_2 = 4\pi L V_A \, . \, 3 \, c_m^{-3} \quad \text{où} \quad 3 c_m^{-3} = \int_{tout\ l'espace} (c_1^{-3} + c_2^{-3} + c_3^{-3}) \frac{\Delta\Omega}{4\pi} \tag{9}$$

Finalement, dans la théorie de Born et Von Karman,

$$\nu_D = \left(\frac{9N}{f_2}\right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{3N}{4\pi L V_A}\right)^{\frac{1}{3}} c_m \text{ et } \vartheta_D = \frac{h \nu_D}{k} \tag{10}$$

On voit que la valeur de ϑ_D dépend de 3N, nombre de degrés de liberté *attribués* à une mole. Pour un cristal moléculaire, on peut tenir compte des mouvements intermoléculaires, des librations, des mouvements intramoléculaires ; ceci ne présente d'ailleurs d'intérêt que si l'on veut représenter la variation de chaleur spécifique par une loi de Debye dans un domaine *étendu*: (l'intégrale $\int_0^{\infty}$ de la formule (5) devenant alors $\int_0^{x_D}$, $x_D = \frac{h \nu_D}{kT}$.

Dans la suite, nous prendrons pour N le nombre de molécules : N = 4 L (le choix de N = L conduit à une valeur voisine de 127° pour ϑ_D).

Le calcul de ϑ_D se réduit à celui de c_m défini par la relation (9). Nous avons déjà écrit (chap. V formule 18) l'équation aux vitesses ; reportons dans cette équation les valeurs des c_{ij} de Jona et Scherrer, posons $q_x = 0$, $q_y = \cos\vartheta$, $q_z = \sin\vartheta$ (compte tenu de la symétrie axiale) ; l'équation aux vitesses devient

$$\begin{vmatrix} -\rho c^2 + 3{,}4\cos^2\vartheta + 3{,}2\sin^2\vartheta & 0 & 0 \\ 0 & -\rho c^2 + 13{,}8\cos^2\vartheta + 3{,}2\sin^2\vartheta & 9\cos\vartheta\sin\vartheta \\ 0 & 9\cos\vartheta\sin\vartheta & -\rho c^2 + 3{,}2\cos^2\vartheta + 15\sin\vartheta^2 \end{vmatrix} = 0 \tag{11}$$

Les racines sont à 1 % près

$$c^2 = \left\{ \begin{matrix} 3{,}3 + 0{,}1\cos 2\vartheta \\ 3{,}7 - 0{,}5\cos 4\vartheta \\ 13{,}9 - 0{,}6\cos 2\vartheta + 0{,}5\cos 4\vartheta \end{matrix} \right\} \times 10^{10} \text{ dyne.cm}^{-2}$$

On peut facilement intégrer dans l'espace $c_1^{-3} + c_2^{-3} + c_3^{-3}$ et on trouve la valeur de c_* valable au voisinage de - 16°C :

$$c_* = 2,18.10^5 \text{ cm}$$

Cette valeur a été déterminée par O. L. Anderson (56) ; dans l'étude de Flubacher et Coll. (55), cette valeur de c_m est extrapolée linéairement jusqu'à 0°K en prenant un coefficient de température constant de 0,00145 cm. s^{-1}. deg^{-1}. déterminé par Bass, Rossberg, Ziegler (57) ce qui donne à 0°K.

$$c_* = 2,55.10^5 \text{ cm. } s^{-1} \text{ d'où } \vartheta_D = 238°$$

Nous avons pu faire une extrapolation plus précise, puisque c_* est proportionnel à c_{ij} donc à ν_{11} ou ν_{33} (tableau 3). En utilisant ces valeurs, l'extrapolation de - 16°C à -273°C détermine un coefficient d'augmentation voisin de 1,1 d'où

$$c_*^0 = 2,40.10^5 \text{ cm. } s^{-1} \text{ d'où } \vartheta_D = 224°$$

Cette valeur est voisine de la valeur expérimentale $\vartheta_D = 226°$ déterminée par Flubacher et Coll. à partir de mesures de chaleurs spécifiques effectuées jusqu'à 2°K ; elle est également voisine de la valeur calculée par Zajac à partir des taches de diffraction de rayons X : $\vartheta_D = 224 \pm 8°$.

III - DOMAINES DE VALIDITE DES MODELES (K) et (K,G).

Les propriétés mécaniques de la glace semblent convenablement traduites par ces deux modèles, l'un valable pour les fréquences optiques, l'autre pour les fréquences acoustiques.

Dans la discussion qui suit, nous essayons de justifier qualitativement la dualité de cette représentation en montrant que le rôle des protons dans la liaison entre atomes d'oxygène peut être différent suivant qu'on étudie les vibrations de haute ou basse fréquence du réseau. Signalons, d'abord, que nous avons admis, au chapitre IV, que la polarisation des raies Raman est strictement déterminée par des considérations de symétrie ; or, l'on connait, de ce point de vue, des anomalies inexpliquées pour des corps dont la structure est parfaitement établie (la Calcite, par exemple (58)). Il pourrait en être de même pour la glace, ce qui rendrait sans objet les considérations suivantes.

Nous nous proposons de montrer qu'aux fréquences optiques, il peut s'établir entre les vibrations du réseau et le mouvement des protons une résonance qui élimine l'effet des forces traduites par la constante G.

Nous allons d'abord illustrer cette remarque par un exemple très schématique. On peut admettre que l'énergie d'ouverture d'angle de valence est associée aux seuls angles occupés par une molécule d'eau, par exemple $A_1\ A_2\ A_3$ (fig. 15a). Aux variations $d\vartheta$ de cet angle est associée l'énergie potentielle

$$2\ V = G^*\ a^2\ (d\vartheta)^2 \qquad (12)$$

où $G^* = 6\ G$ puisque dans notre modèle (K, G) nous avons associé une énergie de type (12) à *chaque* angle de valence. Cette énergie peut être attribuée (cf Pauling (59)) à la torsion des liaisons $A_1\ H_1$ A_2 et $A_3\ H_2\ A_2$ dans les mouvements relatifs de $A_1\ A_2$ et A_3 ; mais si la fréquence de vibration propre ν_2 de la molécule d'eau était égale à celle ν_T du réseau, la déformation de l'angle $\widehat{H_1\ A_2\ H_2}$ suivrait exactement celle de $\widehat{A_1\ A_2\ A_3}$, par suite de l'établissement d'une résonance entre les deux mouvements.

Les angles $\widehat{A_2\ H_1\ A_1}$ et $\widehat{A_2\ H_2\ A_3}$ ne subiraient alors aucune déformation et l'énergie 2V de la formule (12) serait *nulle*.

En fait, les fréquences du réseau sont voisines de 200 cm^{-1} et ν_2 est voisine de 1600 cm^{-1}. Ainsi l'explication ne tient-elle pas ; mais il n'est pas inutile de noter que si l'on avait $\nu_T = \nu_2$, la constante G n'interviendrait pas dans l'énergie de réseau pour le calcul des fréquences optiques, alors qu'elle interviendrait normalement, sous sa forme moyenne G puisque les angles "efficaces" sont distribués au hazard, pour les fréquences acoustiques.

Dans la suite, nous retenons l'idée que la constante G est associée aux actions mutuelles des oxygènes 2èmes voisins par l'intermédiaire des protons des liaisons et nous nous proposons de montrer qu'il peut exister une certaine forme de résonance entre les vibrations du réseau et le mouvement des protons.

Nous admettons que le mouvement d'un proton sur la liaison O - O peut être décrit à l'aide d'un double puits de potentiel (cf. Lippincott et Schroeder (60) et d'autres auteurs cités par la suite). La forme de la fonction potentiel est approximativement représentée par la courbe V (r) de la figure 15b ; le potentiel et la position du proton dépendant de l'abscisses r sur la liaison O - O.

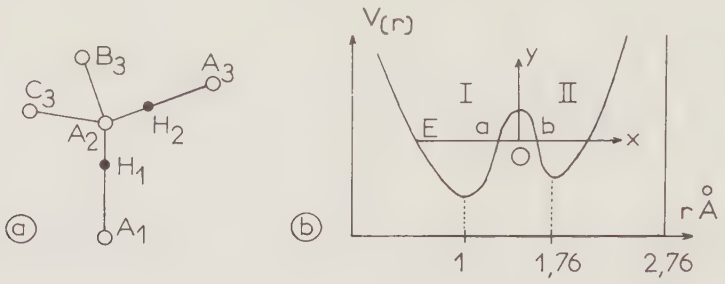

Figure 15 -

a) Molécule d'eau dans le réseau : A, B et C sont des atomes d'oxygène, H_1 et H_2 des atomes d'hydrogène
b) Représentation du double puits de potentiel ; la barrière de potentiel intérieure est rapportée aux axes Ox, Oy.

L'influence de la forme du double puits sur le dédoublement des niveaux d'énergie de l'oscillateur OH a été étudiée en détail par Somorjai et Hornig (61). Ici, nous tenons peu compte de la forme exacte du double puits ; nous nous contentons de décrire le mouvement du proton d'une position d'équilibre à une autre par effet tunnel en utilisant des approximations analogues à celles de Haas et Hornig (36). Si le proton se trouve au niveau d'énergie E, localisé dans la partie I du puits, le coefficient de transmission de la barrière a b est approximativement donné par la formule

$$D = exp \left[- \frac{2}{\hbar} \left| \int_a^b p \, dx \right| \right] \qquad (13)$$

et la durée de vie dans le site I par

$$\tau^{-1} = \nu \, exp \left[- \frac{2}{\hbar} \left| \int_a^b p \, dx \right| \right]$$

où ν est la fréquence de vibration du proton associée à l'énergie E.

Cette formule est utilisée par Haas et Hornig pour interpréter la largeur des bandes ν_{OH} et ν_{2OH} (80 cm^{-1} et 600 cm^{-1}) dans le spectre infra-rouge de la glace et de DHO à la température de l'azote liquide. Pour cela, ils admettent que le profil de la courbe V(r) est modulé par les vibrations propres du réseau, ceci jusqu'aux basses températures par suite de l'existence de l'énergie résiduelle de vibration. En donnant à la courbe entre a et b la forme d'un triangle isocèle, ils obtiennent les valeurs expérimentales des $\Delta\nu$ en prenant pour V_{max} une valeur correspondant à 11.319 cm^{-1}.

Nous nous inspirons de la méthode de Haas et Hornig pour calculer la valeur de τ en prenant un *profil parabolique* entre a et b. Rapporté aux axes Oxy de la figure 15b le potentiel est défini par son ordonnée $y = V - E$

$$y = y_0 \left[1 - \left(\frac{x}{x_0} \right)^2 \right] \qquad (14)$$

où $y_0 = (V_{max} - E)$ et x_0 est la demi-largeur, au niveau E, du mur du potentiel.

Dans ces conditions

$$\int_a^b p\,dx = 2\int_0^{x_0} \sqrt{2my_0}\,\sqrt{1 - \left(\frac{x}{x_0}\right)^2}\,dx = \frac{\pi}{2}\,x_0\sqrt{2my_0} \qquad (15)$$

$$\tau^{-1} = \nu\ exp\left[-\frac{\pi\sqrt{2m}}{h}x_0\sqrt{y_0}\right] = \nu\ exp\ [-0,77\ x_0\sqrt{y_0}] \qquad (16)$$

Si l'on exprime y_0 en cm^{-1} et x_0 en Å.

On peut calculer un ordre de grandeur de τ^{-1} en adoptant pour y_0 la valeur 3 000 cm^{-1}, intermédiaire entre les évaluations de Haas et Hornig et de Jaccard et pour x_0 la valeur 0,19 Å (quart de la distance entre les deux minimum du puits). Dans ce cas,

$$\tau^{-1} = \nu\ .\ 3.\ 10^{-4}$$

(ν fréquence du premier niveau excité de l'oscillateur OH).

Cette valeur de τ ne représente pas la durée de vie effective du proton dans le domaine I. En effet, si le niveau d'énergie E correspond au deuxième niveau excité (ν_{2OH}), la valeur de y_0 est beaucoup plus petite ainsi que celle de x_0 et τ^{-1} peut être de l'ordre de $\frac{\nu\,2OH}{10}$.

D'autre part, même si le niveau E correspond à ν_{OH}, les vibrations du réseau modifient périodiquement la distance O - O ; sur les liaisons où les atomes d'oxygène vibrent en opposition, les valeurs de x_0 et y_0 peuvent être fortement réduites et le passage du proton de la région I à la région II et réciproquement peut devenir très probable pendant la phase de contraction de la liaison. Si, par exemple, x_0 = 0,1 Å et y = 1 000 cm^{-1} pendant cette période, $\tau^{-1} = \frac{\nu}{10}$ ce qui est supérieur à la fréquence propre du réseau.

$$\nu_T = 230\ cm^{-1}\ \left(\frac{\nu_{OH}}{10} = 300\ cm^{-1}\right).$$

Cette analyse très schématique permet de distinguer *physiquement* le comportement des protons dans les vibrations de haute et basse fréquence : si la fréquence de vibration du réseau est supérieure à la valeur τ^{-1} de la formule (16), ce qui est le cas pour les fréquences "optiques", la délocalisation des protons est *directement liée* à la vibration du réseau ; pour les fréquences "acoustiques" (très inférieures à τ^{-1}) au contraire, le mouvement des protons est indépendant de la fréquence de vibration du réseau.

On peut ainsi concevoir, pour les modes optiques, une résonance entre le mouvement propre du réseau et le mouvement des protons qui élimine l'effet des forces entre oxygènes deuxièmes voisins, résonance naturellement inexistante pour les modes acoustiques.

CHAPITRE VII

VARIATION ANORMALE DE LA BIREFRINGENCE DE LA GLACE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

1 - ETUDE EXPERIMENTALE

Nous avons étudié (27) la biréfringence de lames monocristallines parallèles à l'axe optique, épaisses de e_o = 15 mm à O°C. La variation de biréfringence a été mesurée en plaçant les lames entre polariseur et analyseur croisés et en observant le déplacement des cannelures sombres du spectre de la lumière transmise (voir chap. II).

Le dispositif utilisé ne permet pas de déterminer, avec certitude, la valeur de la biréfringence $\Delta n = n_e - n_o$ à une température et pour une longueur d'onde données mais il permet de suivre avec une grande précision l'évolution de la biréfringence en fonction de la température. Pour cela, on pointe, à différentes températures, les positions de quelques cannelures sombres. Pour un ordre d'interférences donné p, la longueur d'onde λ_t d'une radiation éteinte à la température t vérifie la relation :

$$p\,\lambda_t = e_o\,(1 + \alpha_t\,t)\,\Delta n \text{ ou } p\,\lambda_t\,(1 - \alpha_t t) = e_o\,\Delta n \qquad (1)$$

où α_t est le coefficient de dilatation linéaire moyen de la glace entre O et t. Nous reportons sur la figure 16 les valeurs expérimentales de λ_t en fonction de t et les valeurs de $\lambda'_t = \lambda_t(1 - \alpha_t t)$: la loi de variation de λ'_t donne naturellement celle de n, puisque

$$\Delta n = \left(\frac{\Delta n_o}{\lambda_o}\right) \lambda'_t \qquad (2)$$

où λ_o et Δn_o sont la longueur d'onde de la cannelure étudiée et la biréfringence à O°C.

On remarque que Δn diminue de presque 6 % entre O°C et - 190°C avec une décroissance particulièrement rapide entre - 100°C et - 170°C ; cette variation de la biréfringence de la glace peut être comparée à celle du quartz (fig. 16) obtenue de la même manière.

Signalons aussi que la valeur de Δn, pour une température donnée, dépend du mode de refroidissement et n'atteint une valeur limite qu'au bout d'un certain temps ; aussi les pointés ont-ils été faits après des paliers de température de 1 heure. Dans ces conditions, le phénomène est réversible.

Des études ont été faites avec des cristaux dopés au fluorure d'ammonium : la loi de variation de la biréfringence est la même qu'avec la glace pure, mais l'établissement de l'équilibre est plus rapide. Cette remarque est importante pour orienter l'interprétation du phénomène.

Notons, enfin, qu'une dizaine de cristaux de glace différents ont été étudiés et que la loi de variation de biréfringence ne dépendait pas de l'échantillon choisi ; tous les échantillons ont été taillés parallèlement à l'axe optique (axe c) mais la position des autres axes cristallographiques (axes a et b) n'était pas connue ; il semble donc que le cristal reste uniaxe à toute température et conserve la symétrie axiale.

Pour aborder l'interprétation théorique des résultats précédents, nous rappelons d'abord les principes de l'étude de la biréfringence, nous étudions ensuite les effets de l'interaction entre molécules voisines dans le réseau, nous appliquons enfin les résultats obtenus à la biréfringence de la glace et dégageons quelques conclusions.

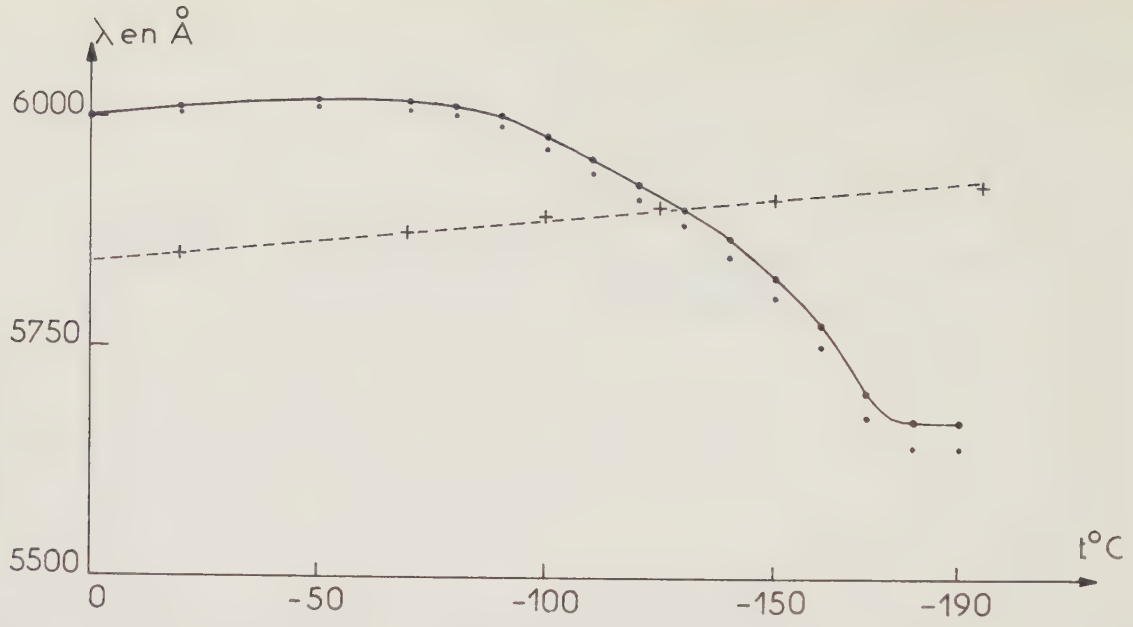

Figure 16 - Courbe en traits pleins : variations de λ'_t en fonction de t pour la glace (les points indiqués en-dessous de la courbe correspondent aux valeurs de λ_t) - Courbe en traits interrompus : id. pour le quartz

2 - PRINCIPES DE L'ETUDE THEORIQUE DE LA BIREFRINGENCE DE LA GLACE

Nous utilisons, dans cette étude, la théorie de Lorentz, liant l'indice de réfraction à la polarisabilité moléculaire. Dans un premier paragraphe a) nous rappelons cette théorie sous une forme généralisable dans les 2ème et 3ème paragraphes b) et c) où seront étudiées la biréfringence, puis la variation anormale de biréfringence.

a) Dans la théorie de Lorentz, on isole dans la substance soumise à un champ extérieur $\vec{E}$ une sphère S centrée en un point O où l'on étudie le champ local $\vec{E}'$. Ce champ local peut être considéré comme la somme du champ $\vec{E}'_e$ du aux molécules extérieures à S et du champ $\Delta E'$ du aux molécules intérieures à S.

Le champ $\vec{E}'_e$, calculé en considérant le volume extérieur à S comme un milieu continu, est défini par

$$\vec{E}'_e = \vec{E} + \frac{4\pi}{3}\vec{P} \text{ avec} \tag{3}$$

$$\vec{P} = N\,\overline{\alpha}\,\vec{E}' \tag{4}$$

$\vec{P}$, polarisation du milieu, N nombre de molécules par unité de volume, $\overline{\alpha}$ polarisabilité moyenne moléculaire.

Le champ $\overrightarrow{\Delta E'}$ est nul si la répartition moyenne des molécules est de symétrie sphérique (gaz ou liquides) ou tétraèdrique (cristaux des groupes de symétrie $\mathfrak{C}$, $\mathfrak{O}$, $\mathfrak{T}$). Dans l'un ou l'autre de ces 2 cas, $\overrightarrow{\Delta E'}$ étant nul, on peut tirer de (3) et (4) la relation :

$$\vec{E}'\left(1 - \frac{4\pi}{3} N\,\overline{\alpha}\right) = \vec{E} \tag{5}$$

D'autre part, on peut faire intervenir la constante diélectrique de la substance ($\varepsilon_\infty = n^2$) et, à partir des relations entre champ, induction et polarisation, écrire :

$$\vec{E}'.4\,\pi N\,\alpha = \vec{E}\,(n^2 - 1) \tag{6}$$

De la comparaison de (5) et (6), on déduit la relation classique :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha \qquad (7)$$

b) Pour rendre compte de la biréfringence, il faut apporter quelques correctifs à la théorie précédente. Nous nous inspirons ici de la méthode employée par Bragg (62) pour calculer la biréfringence de la calcite.

Pour un cristal de symétrie hexagonale, le champ $\overrightarrow{\Delta E'}$ dû à l'effet des molécules intérieures à la sphère S, n'est plus nul et sa valeur dépend de l'orientation du champ extérieur par rapport à l'axe optique. On posera :

$$\overrightarrow{\Delta E'} = \sum_S \vec{e}_i = \sum_S \mathcal{L}^i \vec{m}_i \qquad (8)$$

$\vec{e}_i$, champ produit en O par une molécule de moment $\vec{m}_i$ située en un point $\vec{M}_i$; $\mathcal{L}^i$ est la matrice d'"action" de $\vec{m}_i$ sur O.

Cette matrice est définie par ses composantes

$$\mathcal{L}^i_{xy} = \frac{3\, X_i\, Y_i - \delta_{xi\,yi}}{r_i^3} \qquad (9)$$

où X_i, Y_i, Z_i sont les cosinus directeurs de la direction $\overrightarrow{OM_i}$, où $r_i = |\overrightarrow{OM_i}|$ et où δ_{xy} est le symbole de Kronecker. Si la polarisabilité des molécules à l'intérieur de la sphère S est égale à la polarisabilité moyenne $\bar{\alpha}$, on écrira, pour un champ E_z ou E_y respectivement parallèles à l'axe Oz ou au plan xOy :

$$\overrightarrow{\Delta E'}_{z \text{ resp } y} = \sum_S \bar{\alpha}\, \frac{3(Z_i \text{ resp. } Y_i)^2 - 1}{r_i^3}\, \vec{E}'_{z \text{ resp } y} = \eta_{z \text{ resp } y}\, \vec{E}'_{z \text{ resp } y} \qquad (10)$$

La formule (5) devient alors :

$$\vec{E}'_{y \text{ resp } z} \left(1 - \frac{4\pi}{3} N\, \bar{\alpha} - \eta_{y \text{ resp } z}\right) = \vec{E}_{y \text{ resp } z} \qquad (11)$$

Et la formule (7) devient :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{1}{1 - \eta}\, \frac{4\pi}{3} N\bar{\alpha} \qquad (12)$$

où n représente n_o ou n_e suivant que η représente η_y ou η_z. En différentiant la formule (12) et en reportant la valeur n = 1,30 on établit la relation numérique :

$$n_e - n_o = \frac{1}{3}(\eta_z - \eta_y) = \frac{1}{2}\eta_z \qquad (13)$$

(on remarquera, en effet, que $\eta_z + 2\,\eta_y = 0$ par suite de la symétrie axiale).

De cette dernière relation et de la définition de η_z par la formule (10), on peut déduire une valeur théorique de $n_e - n_o$. Par suite de la faible anisotropie de la glace ($n_e - n_o = 0,0015$ donc $\eta_z = 0,003$) il est nécessaire de faire la sommation dans une sphère de rayon R = 60 A, ce qui exige l'emploi d'une machine à calculer rapide.

c) Nous allons maintenant regarder de quels facteurs peut dépendre la variation anormale de biréfringence décelée expérimentalement ; ce sont :

- la polarisabilité moyenne
- la structure même du réseau de la glace
- l'anisotropie de polarisabilité individuelle des molécules.

La valeur moyenne $\bar{\alpha}$ de la polarisabilité ne semble pas devoir subir de modifications anormales dans la glace, même si le cristal subit des effets anormaux importants puisqu'elle dépend peu des liaisons moléculaires : $\bar{\alpha}$ se conserve à 1/100 près dans les changements de phase -

vapeur - liquide - solide. D'autre part, si la symétrie axiale est conservée statistiquement, l'orientation des molécules d'eau dans la glace ne modifie pas $\bar{\alpha}$ (la règle de Pauling étant supposée respectée).

Les modifications non isotropes de structure du réseau (les modifications isotropes sont traduites par la variation de N dans l'équation (12)) sont de faible importance (variation de 3.10^{-3} du rapport c/a). Un argument important écarte, d'ailleurs, la polarisabilité moyenne $\bar{\alpha}$ et la structure du réseau comme facteurs de variation anormale de la biréfringence : c'est l'hystérésis du phénomène ; le facteur responsable de la variation anormale de la birefringence ne peut pas être une fonction instantanée de la température.

Nous allons montrer que l'anisotropie de polarisabilité moléculaire individuelle liée à des mécanismes de réarrangement moléculaire dans le réseau (mécanismes lents) peut expliquer la variation de biréfringence observée.

La molécule d'eau peut prendre, dans la glace, 12 positions différentes : ces positions sont, deux à deux, symétriques par rapport au plan xOy et les tenseurs de polarisabilité correspondants sont symétriques deux à deux par rapport à l'axe Oz. Par la suite, ces tenseurs ne se distingueront plus dans les calculs. On peut donc se contenter d'étudier la molécule d'eau dans les six positions notées dans le chapitre IV $t_1\ t_2\ t'_1\ t'_2\ t''_1\ t''_2$ Si le tenseur de polarisabilité de la molécule d'eau rapportée à u v w (chap. IV, fig. 12b) s'écrit :

$$t = \begin{vmatrix} a & o & o \\ o & b & o \\ o & o & c \end{vmatrix} ,$$

les tenseurs de polarisabilités dans les six positions indiquées plus haut sont définis par les expressions du tableau 9 (chap. IV).

Nous utilisons ici, pour exprimer le tenseur de *polarisabilité t* les mêmes lettres a, b, c, qu'au chapitre IV, alors qu'il s'agit, au chapitre IV, du tenseur de *polarisabilité dérivé* [t], associé aux mouvements totalement symétriques ; cela n'introduit pas d'ambiguité puisque nous ne considérons pas, dans le présent chapitre, les mouvements propres des molécules ; nous pouvons ainsi utiliser directement les formules du tableau 9 (chap. IV).

On remarquera que, si l'on veut conserver au cristal une symétrie statistique axiale et tenir compte de l'absence de moment dipolaire permanent, les six positions doivent être globalement équiprobables.

Enfin, on admettra que la polarisabilité électronique présente une faible anisotropie :

$$\begin{aligned} a &= \bar{\alpha} + \varepsilon_a \\ b &= \bar{\alpha} + \varepsilon_b \quad \text{avec} \quad \varepsilon_a + \varepsilon_b + \varepsilon_c = 0 \\ c &= \bar{\alpha} + \varepsilon_c \end{aligned} \tag{15}$$

Nous allons montrer que les effets *nouveaux*, dus à l'anisotropie de polarisabilité, sont des effets du deuxième ordre par rapport à ε.

Considérons, dans un échantillon de glace de volume V, un couple de molécules AB ; si $\vec{E}'$ est le champ local calculé par la formule (11), le moment électronique induit en A par $\vec{E}'$ est :

$$\vec{m}_A = t_A \vec{E}' \tag{16}$$

où t_A est le tenseur de polarisabilité de la molécule A rapporté aux axes Oxyz liés au réseau. Le champ produit en B par A est :

$$\vec{e}'_B = \mathcal{L}_{AB}\, t_A\ \vec{E}' \tag{17}$$

où $\mathcal{L}_{AB}$ est la matrice d'action définie par la formule (9) ;

Le moment induit en B par A est :

$$\vec{m}'_B = t_B\ \mathcal{L}_{AB}\, t_A\ \vec{E}' = \mathfrak{C}_{AB}\ \vec{E}' \tag{18}$$

Le moment total induit dans V par action mutuelle des molécules deux à deux est (les tenseurs $\mathfrak{C}_{AB}$ étant symétriques),

$$\vec{M}' = 2 \sum \begin{pmatrix} \text{pour tous les} \\ \text{couples AB dans V} \end{pmatrix} \mathfrak{C}_{AB} \vec{E}' = 2 \; T \vec{E}' \tag{19}$$

Le tenseur T peut se décomposer en T_0 , T_1 et T_2 de degrés 0, 1, et 2 par rapport aux ε .

T_0 peut se calculer en attribuant à toutes les molécules une polarisabilité isotrope $\bar{\alpha}$. Dans ce cas $\sum$ (tous A dans V) $\vec{e}'_B$ représente exclusivement le champ E' (pour les molécules A contenues dans une sphère de Lorentz centré en B) et le champ de Lorentz $\frac{4\pi}{3} \vec{P}$, (pour les autres molécules de l'échantillon). Ainsi, le moment $\vec{M}'_0$ associé à T_0 est-il implicitement exprimé à travers la polarisation $\vec{P} = N \bar{\alpha} \vec{E}'$ de la formule (11).

T_1 peut se calculer en considérant que les molécules A, de polarisabilité isotrope $\bar{\alpha}$, agissent sur B dont le tenseur de polarisabilité $t(\varepsilon)$ ne comporte que les termes d'anisotropie. Le champ $\vec{e}'_B$ a donc même valeur $\left(\frac{4\pi}{3} \vec{P} + \overrightarrow{\Delta E'}\right)$ en tous les points B de l'échantillon, mais en chacun de ces points le tenseur $t(\varepsilon)$ dépend de la position de la molécule d'eau dans le réseau. Nous avons admis que toutes les positions possibles sont équiprobables ; dans ce cas, seule la valeur moyenne de $t(\varepsilon)$ interviendra ; ; la trace du tenseur $t(\varepsilon)$ étant nulle ($= \varepsilon_a + \varepsilon_b + \varepsilon_c$), on vérifie facilement que $\overline{t(\varepsilon)} = 0$ (valeur moyenne de $t(\varepsilon)$). Ainsi le tenseur T_1 est également nul.

Pour le calcul de T_2 nous ne tiendrons compte que des effets produits par l'action mutuelle des molécules premières voisines dans le réseau. On peut montrer que les dispositions relatives possibles des molécules 2èmes voisines sont déjà d'une telle diversité - même dans un réseau ordonné - que la moyenne des effets dus à leur action mutuelle est négligeable.

3 - ETUDE DES EFFETS D'ANISOTROPIE DE POLARISABILITE ENTRE MOLECULES VOISINES

Nous calculons, dans ce paragraphe, les tenseurs $\mathfrak{C}$, associés aux couples de molécules voisines. Nous vérifions, dans ce cas particulier que $\mathfrak{C}_0$ et $\mathfrak{C}_1$ sont sans effet et nous précisons la signification de $\mathfrak{C}_2$.

Dans l'hypothèse, dictée par l'expérience, de la conservation de la symétrie axiale, on pourra associer à un tenseur $\mathfrak{C}$ les tenseurs $\mathfrak{C}'$ et $\mathfrak{C}''$ obtenus à partir de $\mathfrak{C}$ par rotation de $\frac{2\pi}{3}$ et $\frac{4\pi}{3}$ autour de Oz.

La partie utile de $\mathfrak{C}$ se réduit donc à

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2}(\mathfrak{C}_{xx} + \mathfrak{C}_{yy}) & \frac{1}{2}(\mathfrak{C}_{yx} - \mathfrak{C}_{xy}) & 0 \\ \frac{1}{2}(\mathfrak{C}_{xy} - \mathfrak{C}_{yx}) & \frac{1}{2}(\mathfrak{C}_{xx} + \mathfrak{C}_{yy}) & 0 \\ 0 & 0 & \mathfrak{C}_{zz} \end{vmatrix} \tag{20}$$

et $\mathfrak{C}$ étant symétrique, nous n'aurons finalement à tenir compte que de

$$\mathfrak{C}_H = \frac{1}{2} (\mathfrak{C}_{xx} + \mathfrak{C}_{yy}) \quad \text{et} \quad \mathfrak{C}_v = \mathfrak{C}_{zz} \tag{21}$$

Il s'agit de calculer $\mathfrak{C}_v$ et $\mathfrak{C}_H$ pour toutes les dispositions relatives de A et B (fig. 17). Il existe deux types distincts de liaisons verticales que nous désignerons par V (symétrique) et W (non symétrique) et quatre types de liaisons obliques que nous désignerons, d'après leur apparence dans un feuillet de polygones gauches (fig. 18b) par S (symétrique), A (asymétrique), U (liaison un-un) et D (liaison deux-deux).

Aux liaisons verticales nous associons le tenseur d'action (R. distance entre molécules voisines).

$$\mathfrak{L} = \frac{1}{R^3} \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{vmatrix} \tag{22}$$

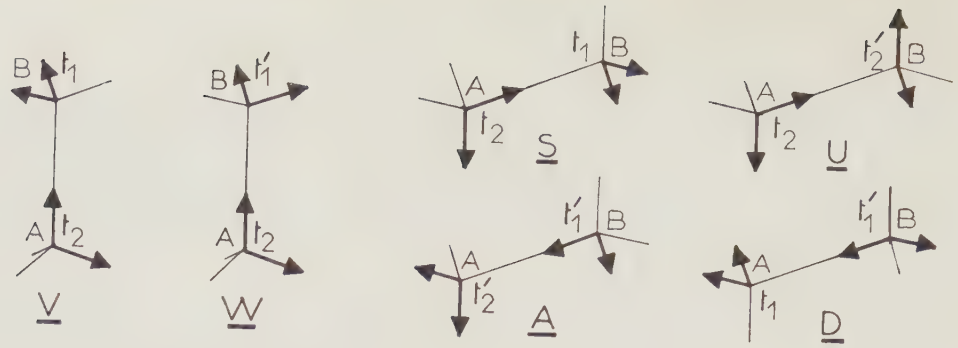

Figure 17 - Représentation des deux types de liaisons verticales V et W et des quatre types de liaisons obliques S, U, A, D. (t_1, t'_1, t_2, t'_2, désignent les sites possibles des molécules d'eau conformément aux notations du chapitre IV).

et aux liaisons oblique le tenseur

$$\mathcal{L} = \frac{1}{R^3} \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 5/3 & \frac{2\sqrt{2}}{3} \\ 0 & \frac{2\sqrt{2}}{3} & \frac{-2}{3} \end{vmatrix} \qquad (23)$$

Pour chacune des six positions relatives des molécules A et B nous calculerons $\mathcal{C}_H$ et $\mathcal{C}_V$ à partir des formules (20) dans lesquelles $\mathcal{C}_{\alpha\alpha}$ est défini par

$$\mathcal{C}_{\alpha\alpha} = \sum_{ij} t^A_{\alpha i} \cdot \mathcal{L}_{ij}\, t^B_{j\alpha} \qquad (24)$$

Les valeurs de $t^A_{\alpha i}$ et $t^B_{j\alpha}$ sont les composantes des tenseurs de polarisabilité (tableau 9, chap. IV) de la molécule d'eau dans les différents sites possibles.

Les résultats du calcul sont résumés dans le tableau 1.

Tableau 1

	$\mathcal{C}_H \cdot R^3$	$\mathcal{C}_V \cdot R^3$
S	$\frac{1}{3}(ab + ac - bc)$	$\frac{2}{3}(bc - ab - ac)$
U	$\frac{1}{6}(a^2 + b^2) - \frac{1}{8}(b - c)^2$	$-\frac{1}{3}(a^2 + b^2)$
D	$\frac{1}{6}(a^2 + c^2) - \frac{1}{8}(c - b)^2$	$-\frac{1}{3}(a^2 + c^2)$
A	$\frac{1}{3}bc$	$-\frac{2}{3}bc$
V	$-\frac{1}{3}(ab + ac + bc)$	$\frac{2}{3}(ab + ac + bc)$
W	$-\frac{a}{6}(a + b + c) - \frac{(b + c)^2}{8}$	$+\frac{a}{3}(a + b + c) + bc$

Si l'on remplace a, b, c, par leurs valeurs de la formule (15), on est amené à distinguer les effets d'ordre 0, d'ordre 1, d'ordre 2, correspondant respectivement aux termes de degré 0 en ε, de degré 1 et de degré 2 ; nous les analyserons tour à tour.

Effet d'intéraction d'ordre 0

L'effet d'ordre 0 correspond à $\varepsilon_a = \varepsilon_b = \varepsilon_c = 0$. Le tableau 1 devient le tableau 2.

Tableau 2

		$\mathcal{C}_H . R^3$	$\mathcal{C}_V . R^3$
liaisons obliques	S	$\alpha^2/3$	$-2\ \alpha^2/3$
	U	$\alpha^2/3$	$-2\ \alpha^2/3$
	D	$\alpha^2/3$	$-2\ \alpha^2/3$
	A	$\alpha^2/3$	$-2\ \alpha^2/3$
liaisons verticales	V	$-\alpha^2$	$+2\ \alpha^2$
	W	$-\alpha^2$	$+2\ \alpha^2$

Dans le réseau de la glace, trois liaisons obliques correspondent à une liaison verticale : on voit que l'effet d'ordre 0 est nul. Cet effet correspond aux moments induits en chaque point par les quatre molécules voisines, supposées polarisées de manière identique et isotrope ; ceci correspond aux hypothèses du paragraphe 2,c) ; ainsi, dans le calcul de η_z ou η_y (formule (10)) l'effet des quatre premiers voisins est nul. Il est d'ailleurs facile de vérifier, à partir des formules (10) que l'effet des douze seconds voisins est également nul ; l'anisotropie de structure du réseau n'intervient qu'au-delà des seconds voisins.

Effet d'intéraction d'ordre 1

Cet effet est associé aux termes en ε. Par exemple la composante $\mathcal{C}_H$ de S s'écrit

$$\frac{1}{3}(ab+ac-ab)=\frac{1}{3}[(\bar{\alpha}+\varepsilon_a)\ (\bar{\alpha}+\varepsilon_b) + (\bar{\alpha}+\varepsilon_a)\ (\bar{\alpha}+\varepsilon_c)-(\bar{\alpha}+\varepsilon_b)\ (\bar{\alpha}+\varepsilon_c)]$$

$$=\frac{1}{3}[\bar{\alpha}^2+2\ \bar{\alpha}\ \varepsilon_a+\varepsilon_a\ \varepsilon_b+\varepsilon_a\ \varepsilon_c-\varepsilon_b\ \varepsilon_c] \qquad (25)$$

Le tableau 3 représente les termes d'ordre 1 ; on en a simplifié l'écriture en utilisant la relation $\varepsilon_a + \varepsilon_b + \varepsilon_c = 0$

Tableau 3

	$\mathcal{C}_H . R^3$	$\mathcal{C}_V . R^3$
S	$\frac{2}{3}\bar{\alpha}\ \varepsilon_a$	$-\frac{4}{3}\bar{\alpha}\ \varepsilon_a$
U	$-\frac{1}{3}\bar{\alpha}\ \varepsilon_c$	$+\frac{2}{3}\bar{\alpha}\ \varepsilon_c$
D	$-\frac{1}{3}\bar{\alpha}\ \varepsilon_b$	$+\frac{2}{3}\bar{\alpha}\ \varepsilon_b$
A	$-\frac{1}{3}\bar{\alpha}\ \varepsilon_a$	$+\frac{2}{3}\bar{\alpha}\ \varepsilon_a$
V	0	0
W	0	0

L'effet d'ordre 1 est nul pour les liaisons verticales ; nous allons l'étudier plus en détail pour les liaisons obliques.

Considérons uniquement les molécules dans un feuillet de polygones gauches. Dans un tel feuillet (fig. 18), les molécules sont situées en position 1 ou en position 2.

Dans la projection, sur le plan horizontal, du feuillet, elles apparaissent comme des bivecteurs (site 1) ou des monovecteurs (site 2).

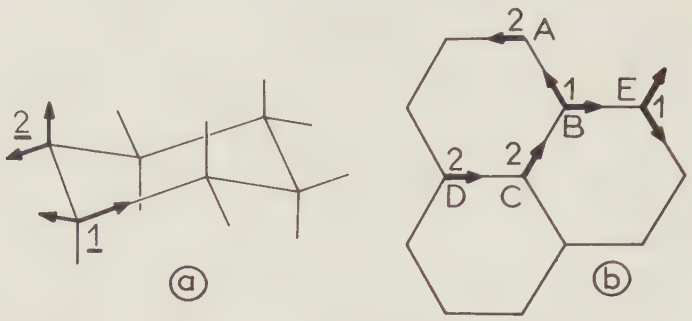

Figure 18 - Représentation d'une portion de feuillet.

a) Vue dans l'espace
b) Projection sur un plan perpendiculaire à l'axe optique

On reconnait sur la figure 18b les liaisons de type S (BC), de type A (AB), de type U (CD) et de type D (BE). Nous allons chercher quelles relations existent entre le nombre de liaisons des quatre types.

Soient s, a, u, d le nombre de liaisons des types S, A, U, D dans un feuillet de polygones gauches comprenant 2N sommets (N est suffisamment grand pour que l'on puisse négliger les effets de bords). Soient σ et δ le nombre de sommets portant un vecteur et deux vecteurs dans le feuillet.

Le nombre de liaisons dans le feuillet est 3N, d'où une première relation

$$3N = s + a + u + d \tag{26}$$

Comptons, d'autre part, le nombre de vecteurs :

$$3N = \frac{3s + 4d + 2u + 3a}{3} \text{ d'où, avec (26) } \boxed{d = u} \tag{27}$$

Comptons le nombre de monovecteurs ou de bivecteurs à partir des liaisons dont ils sont l'extrémité :

$$\sigma = \frac{s + 2u + a}{3} = N \tag{28}$$

$$\delta = \frac{s + 2d + a}{3} = N \tag{29}$$

Associons, enfin, à chaque bivecteur, le segment le liant à la molécule voisine qui lui est *axe de symétrie* : ce segment porte soit une liaison de type S, soit une liaison de type D (fig.18b) d'où la relation :

$$\delta = s + d \quad \text{ou} \quad \boxed{s = N - d} \quad \text{et} \quad \boxed{a = 2N - d}$$

Ainsi, pour toute configuration admissible du feuillet de polygones gauches (sans sommet inoccupé et sans sommet occupé par un trivecteur) le nombre de liaisons des différents types sera donné par le tableau 4.

Tableau 4

x	liaisons du type U
x	liaisons du type D
N -x	liaisons du type S
2N -x	liaisons du type A

Revenons au tableau 3 pour évaluer l'effet global d'ordre 1 des liaisons, compte tenu de leur répartition définie par le tableau 4.

$$\sum_{3N} \mathcal{C}_H = \overline{\alpha} \left\{ -\frac{x}{3}(\varepsilon_c + \varepsilon_b) + \frac{2}{3}(N - x)\varepsilon_a - \frac{1}{3}(2N - x)\varepsilon_a \right\}$$

Puisque $\varepsilon_a + \varepsilon_b + \varepsilon_c = 0$ par définition, $\sum_{3N} \mathcal{C}_H = 0$. Il en est de même $\sum_{3N} \mathcal{C}_V$

L'effet d'ordre 1 est nul. Notons que cet effet rend compte de l'action d'une molécule de polarisabilité réduite aux termes d'anisotropie sur une molécule de polarisabilité isotrope $\overline{\alpha}$ et réciproquement.

Effet d'intéraction d'ordre 2

Cet effet est caractérisé par le tableau 5 qui se déduit du tableau 1 par remplacement de a, b, c par ε_a, ε_b, ε_c. Dans ce tableau nous associons U et D qui, d'après ce que nous venons de voir, interviennent en nombres égaux.

Tableau 5

	$\mathcal{C}_H \cdot R^3$	$\mathcal{C}_V \cdot R^3$
S	$-\frac{1}{3}(\varepsilon_b \varepsilon_c + \varepsilon_a^2)$	$\frac{2}{3}(\varepsilon_b \varepsilon_c + \varepsilon_a^2)$
U + D	$\frac{1}{4}\varepsilon_a^2 + \frac{2}{3}\varepsilon_b \varepsilon_c$	$-\varepsilon_a^2 + \frac{2}{3}\varepsilon_b \varepsilon_c$
A	$\frac{1}{3}\varepsilon_b \varepsilon_c$	$-\frac{2}{3}\varepsilon_b \varepsilon_c$
V	$\frac{1}{3}(\varepsilon_a^2 - \varepsilon_b \varepsilon_c)$	$-\frac{2}{3}(\varepsilon_a^2 - \varepsilon_b \varepsilon_c)$
W	$-\frac{\varepsilon_a^2}{2}$	$+\varepsilon_b \varepsilon_c$

Si nous considérons 2N molécules, il leur correspond 3N liaisons dans les feuillets, distribuées suivant la loi du tableau 4, et N liaisons verticales distribuées en (N - y) liaisons de type V et y liaisons de type W. Pour les 4N liaisons on a donc les relations

$$R^3 \sum_{4N} \mathcal{C}_H = \frac{x}{3}\left(\frac{7}{4}\varepsilon_a^2 + 2\varepsilon_b \varepsilon_c\right) + \frac{y}{3}\left(\varepsilon_b \varepsilon_c - \frac{5}{2}\varepsilon_a^2\right) \tag{31}$$

$$R^3 \sum_{4N} \mathcal{C}_V = \frac{x}{3}\left(-5\varepsilon_a^2 + 2\varepsilon_b \varepsilon_c\right) + \frac{y}{3}\left(\varepsilon_b \varepsilon_c + 2\varepsilon_a^2\right) \tag{32}$$

$$\boxed{\sum_{4N} [\mathcal{C}_V - \mathcal{C}_H] = \frac{\varepsilon_a^2}{R^3}\left(-\frac{9}{4}x + \frac{3}{2}y\right) \quad \begin{matrix} 0 \leq x \leq N \\ 0 \leq y \leq N \end{matrix}} \tag{33}$$

Revenons à la définition du tenseur T (19) en admettant que les 2N molécules occupent le volume V

$$\begin{matrix} \vec{M}'_H = 2\, T_H\, \vec{E}'_H \\ \vec{M}'_V = 2\, T_V\, \vec{E}'_V \end{matrix} \quad \text{avec } 2(T_V - T_H) = \frac{\varepsilon_a^2}{R^3}\left(-\frac{9}{2}x + 3y\right) \tag{34}$$

$\vec{M}'$ représente le moment électrique total associé à 2N molécules du réseau de la glace dû à l'action mutuelle des molécules voisines, la polarisation électronique induite par un champ E' dans ces molécules étant réduite à la seule fraction associée aux termes d'anisotropie (ε_a, ε_b, ε_c) du tenseur de polarisabilité moléculaire.

Nous avons démontré précédemment que les éléments de la polarisation induite liés au facteur $\bar{\alpha}$ (polarisabilité moyenne) sont localement (pour les termes d'ordre 0) ou globalement (pour les termes d'ordre 1) sans effet.

4 - APPLICATION A LA BIREFRINGENCE DE LA GLACE

Si nous prenons 2N molécules par unité de volume, ce qui signifie que V est le volume unitaire, la formule (11) s'écrit

$$\vec{E}'_{y\ resp\ z}\left(1 - \frac{4\pi}{3}.2N\bar{\alpha} - \eta_{y\ resp\ z}\right) = \vec{E}_{y\ resp\ z} \tag{35}$$

Que faut-il modifier dans cette formule pour traduire l'effet d'anisotropie de polarisabilité ? Seuls les effets d'ordre 0 ou 1 peuvent modifier la valeur de η, puisqu'ils correspondent au *champ* créé en un sommet du réseau par les molécules les plus proches voisines de ce sommet. Ces effets étant nuls, la valeur de η n'est pas modifiée. Par contre, le terme $\frac{4\pi}{3}.\ 2N\bar{\alpha}$ représente la polarisation macroscopique du cristal dans un champ $\vec{E}'$.

A cette polarisation isotrope, nous devons ajouter un terme correctif tenant compte de l'existence des moments $\vec{M}'_H$ et $\vec{M}'_V$ (34). D'où :

$$\vec{P}'_{y\ resp\ z} = 2N\alpha\,\vec{E}'_{y\ resp\ z} + 2\ T_{H\ resp\ v}\vec{E}'_{y\ resp\ z} \tag{36}$$

La polarisation macroscopique corrigée du cristal dépend donc de la direction du champ inducteur par l'intermédiaire de T_V et T_H. La formule (34) peut s'écrire :

$$\vec{E}'_{y\ resp\ z}\left(1 - \frac{4\pi}{3}2N\bar{\alpha} - \eta'_{y\ resp\ z}\right) = \vec{E}_{y\ resp\ z} \text{ avec}$$

$$\eta'_{y\ resp\ z} = \eta_{y\ resp\ z} + \frac{8\pi}{3}\ T_{H\ resp\ v} \tag{37}$$

La biréfringence est alors définie, en généralisant la relation (13) par

$$n_e - n_0 = \frac{1}{3}(\eta_z - \eta_y) + \frac{8\pi}{9}(T_V - T_H) \tag{38}$$

et le terme

$$\Delta^2 n = \frac{8\pi}{9}(T_V - T_H) = \frac{2\pi}{3}\frac{\varepsilon_a^2}{R^3}(2y - 3x) \tag{39}$$

rend compte de la variation anormale de biréfringence due aux modifications dans la répartition des molécules dans le réseau.

Nous allons voir si cet effet peut rendre compte de la variation observée expérimentalement en évaluant numériquement la quantité $\Delta^2 n$.

La valeur de $2N\bar{\alpha}$ nous est donnée par la formule (7) dans laquelle nous prenons pour valeur de n, n = 1,30

$$2N\bar{\alpha} = \frac{3}{4\pi}\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = 2.0,047.\ \frac{3}{2\pi}$$

La formule (38) s'écrit alors

$$\Delta^2 n = 0,047\frac{\varepsilon_a}{\bar{\alpha}}\frac{\varepsilon_a}{R^3}\left(2\frac{y}{N} - 3\frac{x}{N}\right) \tag{41}$$

Evaluation de ε_a

Nous avons utilisé au chapitre IV, parag. 4, un modèle simple pour exprimer la polarisabilité de la molécule d'eau : ce modèle conduit aux valeurs suivantes de ε_a, ε_b, ε_c et $\bar{\alpha}$:

$$\varepsilon_a = 0 \qquad \varepsilon_b = -\varepsilon_c = \frac{2\alpha_0\alpha_H}{r^3}\left(2 + \frac{\alpha_0}{r^3}\right)$$

$$\alpha = \alpha_0 + 2\alpha_H + \frac{2\alpha_0\alpha_H}{r^3}\frac{2\alpha_0}{r^3} \tag{42}$$

Pour la glace $\bar{\alpha}_0 = 1,48.10^{-24}$ cgs et l'étude de divers composés hydrogénés impose la relation $\alpha_H \ll \alpha_0$. Enfin r = 1 A. On pourra adopter pour α_0 et α_H les valeurs raisonnables $\alpha_0 \simeq 1,4.10^{-24}$ cgs (Tessman, Kahn, Schockley (63)) indiquent les valeurs de α_0 comprises entre 0,5 et $3,2.10^{-24}$ suivant les composés oxygénés considérés) et, d'après Kittel (64), $\alpha_H = 0,1 \cdot 10^{-24}$ cgs. Mais si $\varepsilon_a = 0$, l'effet d'anisotropie de polarisabilité d'ordre 2 est nul. Il faut voir si le modèle choisi ne peut être amélioré.

La molécule d'eau est soumise, dans la glace, à des forces intermoléculaires relativement faibles par rapport aux forces internes qui lient ses atomes ; on peut admettre que sa structure est faiblement modifiée et, en particulier, que l'angle HOH a une valeur plus voisine de 104° que de 109° (65).

Nous avons admis, dans l'étude de la polarisation des raies Raman, que cet angle 2ϑ correspondait exactement à la liaison tétraèdrique ; on peut donc, plus logiquement, admettre qu'il est très voisin de l'angle d'ouverture de la molécule libre, soit 104°.

Dans ce cas $\sin^2\vartheta = 0,62$ au lieu de 2/3 et $\cos^2\vartheta = 0,38$ au lieu de 1/3 et, avec la même valeur moyenne pour α.

$$\varepsilon_a = \left(0,28 + 0,14\frac{\alpha_0}{r^3}\right)\frac{2\alpha_0\alpha_H}{r^3} = 1,33\,\alpha_H$$

$$\varepsilon_b = \left(1,72 + 0,86\frac{\alpha_0}{r^3}\right)\frac{2\alpha_0\alpha_H}{r^3} = 8,16\,\alpha_H \tag{43}$$

$$\varepsilon_c = \left(-2 - \frac{\alpha_0}{r^3}\right)\frac{2\alpha_0\alpha_H}{r^3} = -9,5\,\alpha_H$$

Nous prendrons donc ici $\varepsilon_a = \frac{4}{3}\alpha_H$

Reportons dans l'expression (40) la valeur de ε_a et les valeurs de $\alpha = 1,48.10^{-24}$, $R = 2,76.10^{-8}$ cgs et $\alpha_H = 0,1.10^{-24}$

$$\Delta^2 n = 2,7.10^{-5}\left(2\frac{y}{N} - 3\frac{x}{N}\right) \tag{44}$$

Le coefficient numérique indique seulement un ordre de grandeur. On comparera ce résultat avec la valeur expérimentale de $\Delta^2 n$ soit $\frac{\Delta n}{20} \simeq 8.10^{-5}$. Si l'on remarque que l'expression entre parenthèses varie de + 2 à - 3, on constate que les ordres de grandeur des valeurs de $\Delta^2 n$ calculé et $\Delta^2 n$ expérimental sont cohérents. On remarque aussi que pour traduire la décroissance de $\Delta^2 n$ lorsque la température s'abaisse, il faut admettre que y décroit et que x croit, c'est-à-dire que

le nombre de liaisons du type V doit augmenter
le nombre de liaisons du type S doit diminuer

lorsque la température diminue.

On peut, donc, rechercher un lien entre la variation anormale de biréfringence de la glace et la disposition des molécules d'eau dans le réseau en tenant compte de ces remarques. On verra qu'il est possible d'établir une théorie simple pour interpréter les résultats précédents.

5 - DISPOSITION DES MOLECULES D'EAU DANS LE RESEAU DE LA GLACE

La configuration correspondant à la valeur maximale de $\Delta^2 n$ (43) est représentée dans la figure 19, a) et b).

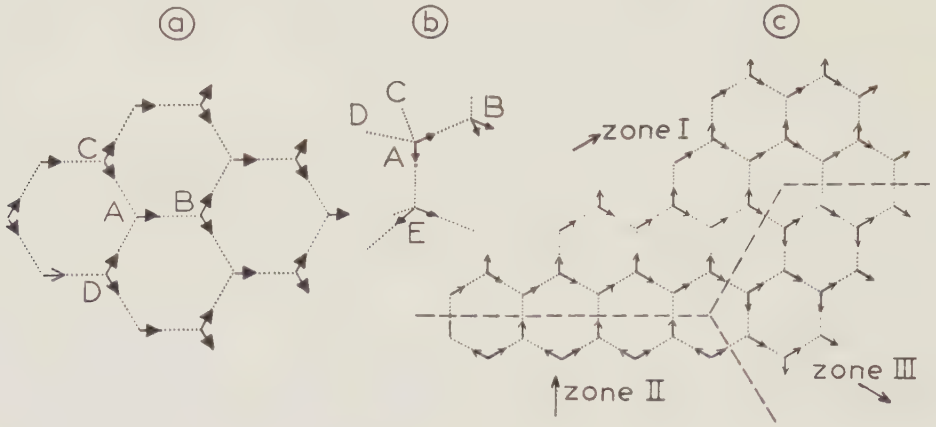

Figure 19 - Représentation de la structure H_I

a) Zone régulière dans un feuillet de polygones gauches
b) Liaison verticale entre deux feuillets
c) Frontières entre trois zones régulières dans un feuillet.

Les feuillets de polygones gauches ne comportent que des liaisons de type S et A (x = 0) et les liaisons verticales sont toutes de type W (y = N). Tous les feuillets ont une configuration analogue à celle de la figure 19 a, mais diffèrent par leur orientation d'ensemble. Entre deux feuillets voisins, les directions des liaisons symétriques (AB) font un angle de $\frac{+\pi}{3}$ ou $\frac{-\pi}{3}$, compte tenu de la condition imposée aux liaisons verticales (fig. 19 b).

Nous admettons que la configuration définie ci-dessus, structure H_I, correspond à la structure de la glace au voisinage du point de fusion, du moins, *localement*. En effet, l'agitation thermique autorise des réarrangements incessants et on ne peut admettre que la structure décrite des feuillets de polygones gauches se conserve sans accident sur un feuillet de dimensions macroscopiques ; en fait, dans ces feuillets doivent exister des *domaines réguliers* (fig. 19a) d'orientations différentes juxtaposés les unes aux autres, les frontières comportant des liaisons de type U et D (fig. 19 c) ; l'agitation thermique modifie sans cesse le tracé des frontières.

La répartition *d'ensemble* des domaines doit restituer à la glace une polarité macroscopique nulle et conserver sa symétrie axiale conformément aux hypothèses énoncées au paragraphe 2.

A basse température, nous admettons que la structure de la glace, structure H_{II} correspond à une répartition au hasard des molécules d'eau dans les différents sites (modèle de Pauling). On vérifie facilement, à partir du tableau 4, qu'une telle répartition impose pour le nombre de liaisons des types S, A, D, U, des valeurs moyennes proportionnelles à 1, 4, 2, 2 : dans ce cas, x = 2/3. De même le nombre des liaisons de type V et W est proportionnel à 1 et 2 d'où y = $\frac{2}{3}$.

Dans la suite nous désignerons par H_I et H_{II} les deux structures décrites. Les valeurs de $\Delta^2 n$ sont

- pour la structure H_I : $\Delta^2 n = 2,7.10^{-5} . 2$
- pour la structure H_{II} : $\Delta^2 n = 2,7.10^{-5} . \left(\frac{4}{3} - 2\right)$

La variation de $\Delta^2 n$ d'une structure à l'autre, est $7,2.10^{-5}$ parfaitement cohérente avec la valeur expérimentale de la diminution anormale de biréfringence entre 0° et - 190° qui est de 8.10^{-5}.

L'allure de la loi de variation de $\Delta^2 n$ en fonction de T indique que lorsque la température décroit, les domaines décrits de la structure H_I se désorganisent, leur surface se réduit ce qui augmente la proportion de liaisons U et D et de liaisons de type V entre feuillets : la transformation semble commencer vers - 50°C et se poursuivre plus rapidement entre - 80°C et - 170°C.

Les structures H_I et H_{II} décrites plus haut et la loi d'évolution de la structure H_I vers la structure H_{II} sont proposées pour rendre compte de la loi anormale de variation de biréfringence de la glace.

Nous allons passer en revue, dans le chapitre VIII, quelques propriétés de la glace pour voir dans quelle mesure elles sont compatibles avec l'existence des structures H_I et H_{II}.

CHAPITRE VIII

ÉTUDE DE CERTAINES PROPRIÉTÉS DE LA GLACE EN LIAISON AVEC LES MODÈLES H_I ET H_{II} PROPOSÉS POUR REPRÉSENTER LA STRUCTURE DE LA GLACE A HAUTE ET BASSE TEMPÉRATURE

Nous passons en revue, dans ce chapitre, les propriétés polaires, électriques, thermiques et dynamiques de la glace, en montrant que notre modèle est compatible avec ces propriétés et peut même interpréter quelques particularités.

Nous consacrons, d'autre part, une fraction importante du chapitre au problème de l'énergie de liaison dans la glace (parag. 5, 6, 7) : notre modèle est en effet en contradiction avec certaines études de l'énergie de liaison dans la glace.

1 - PROPRIETES POLAIRES DE LA GLACE

D'après Rundle (66) de nombreuses expériences prouvent que la glace est polaire : certains auteurs ont observé la formation non symétrique de cristaux de neige (Adams (67), Mason (68), Nakaya (69)); ce dernier auteur décrit, en particulier, des cristaux prismatiques terminés à une extrémité par une pyramide ; divers effets électriques-Campbell (70)-confirment cette polarité de la glace ainsi que l'effet piezoélectrique très important observé par Rossmann (71) ; signalons que des expériences ultérieures n'ont pas vérifié cet effet (Mason et Owston (72), Steinemann (73), Rossberg et Magun (74)).

Contrairement à Rundle, Owston (75) estime que la glace est très probablement centrosymétrique en laissant "une petite possibilité" pour une plus basse symétrie.

Les modèles que nous avons décrits sont : pour H_{II}, *non polaire*, pour H_I *localement polaire* suivant l'axe des z. Considérons en effet une zone d'un feuillet contenant N molécules de moments dipolaires $\vec{m}$ portés par la bissectrice intérieure des bivecteurs (fig. 19) ; suivant Oy, le moment résultant est $\frac{N m \sqrt{2}}{\sqrt{3}}$ et suivant Oz, $\frac{N m}{\sqrt{3}}$.

Pour un empilement de quelques dizaines de feuillets, le moment résultant dans le plan xOy peut être nul (si les feuillets successifs se déduisent par exemple les uns des autres par "vissage") mais le moment le long de l'axe Oz *ne l'est jamais*. Ainsi, à une zone régulière d'un feuillet, correspond un volume *polaire*-domaine de H_I- de forme plus ou moins compliquée, suivant la disposition des frontières des zones de feuillets qu'il contient. On conçoit ainsi, que la glace H_I, juxtaposition d'un grand nombre de domaines de polarités opposées, apparaisse comme non polaire mais que, dans certaines conditions, des propriétés polaires se manifestent.

(La théorie proposée peut d'ailleurs suggérer des expériences : par exemple, l'étude de la condensation de la vapeur d'eau dans un champ électrique intense suivie d'une trempe, dans l'azote liquide, des microcristaux obtenus).

On peut rapprocher, de ce point de vue, les propriétés de la glace des propriétés suivantes du sel de Seignette $Na\ K\ C_4\ H_4\ O_6\ .\ 4H_2O$:

a) les propriétés ferroélectriques sont sans doute dûes aux molécules d'eau mais toutes n'entrent pas en jeu ; Kittel (76) signale, en effet, que le moment dipolaire est de 800 ues par cm^3 alors qu'il existe $1,52.10^{22}$ molécules d'eau par cm^3 dont le moment dipolaire individuel est de $1,85.10^{-18}$ ues ce qui donnerait 28 000 ues par cm^3 si toutes les molécules d'eau contribuaient au moment dipolaire.

b) les points de Curie du Sel de Seignette sont à + 24°C et - 18°C et il existe donc une structure plus ordonnée à température élevée qu'à basse température ;

c) des anomalies de biréfringence existent au voisinage de - 18°C (Mueller (77)).

d) Mueller note également (79) que la courbe représentant C_p en fonction de T subit des changements de pente au voisinage des points de Curie (cf. parag. 3 du présent chapitre).

Les théories développées pour l'interprétation des propriétés du Sel de Seignette (Chapelle (44), Mueller (78)) ne semblent pas directement applicables à la glace, mais la comparaison que nous faisons permet de constater que l'hypothèse d'une forme de glace localement ferroélectrique dans des domaines en constante évolution n'est pas inadmissible.

2 - PROPRIETES ELECTRIQUES DE LA GLACE

Ces propriétés (constante diélectrique statique, relaxation diélectrique, conductivité) ont été étudiées par de nombreux auteurs sur la glace, la glace lourde et la glace dopée (en FH, FNH_4, KOH etc.).

Parmi les études récentes, citons celles de Zaromb S. (80), Steinemann et Gränicher (28), Jaccard (25), Onsager et Dupuis (81).

De l'ensemble de ces études nous retenons quelques aspects essentiels liés aux schémas que nous proposons (cf. chapitre I).

1) la valeur élevée de la constante diélectrique statique ε_o (~ 100) "qui indique à la fois l'existence d'une forte coordination locale des molécules voisines et l'existence de mécanismes par lesquels leur réarrangement dans un champ électrique externe peut être réalisé" (Auty et Cole (82)).

2) la forte concentration de défauts de Bjerrum (voir fig. 2b) au voisinage du point de fusion et le rôle prioritaire donné à ces défauts dans les propriétés électriques aux températures élevées.

3) la valeur élevée de l'énergie d'activation de diffusion des défauts de Bjerrum (0,235 eV) comparée à la faible valeur admise pour la diffusion des ions créés dans le cristal par effet tunnel d'un proton sur une liaison O - O.

Le modèle H_I que nous proposons pour représenter la glace à température élevée correspond à une structure localement ferroélectrique, à laquelle doit normalement correspondre une constante diélectrique élevée (cf. 1)). Cette structure peut globalement se conserver lorsque les défauts de Bjerrum se propagent dans le cristal (cf. 2)) ; leur diffusion correspond à des mécanismes de retournement en chaîne des molécules dont peuvent résulter des rotations *d'ensemble* des "domaines" décrits précédemment ou plutôt des déplacements d'ensemble des frontières entre domaines. (Les défauts de Bjerrum ne sont d'ailleurs, pensons-nous, qu'une image commode : seule leur diffusion a un sens physique ; l'énergie potentielle associée au modèle D ou L est trop élevée - 0,5 eV - pour qu'on puisse considérer ces modèles comme des étapes, mêmes instables, dans la réorganisation du réseau).

Lorsque la température décroit, les mécanismes prioritaires de réorganisation du réseau correspondent à la création d'ions (cf. 3)). Ces mécanismes ne sont pas nécessairement coopératifs : ils n'ont aucune raison de conserver la structure des domaines de H_I et peuvent, au contraire, contribuer au désordre caractéristique de la structure H_{II} à basse température.

III - PROPRIETES THERMIQUES ET ENTROPIE DE LA GLACE

Notre modèle à basse température, H_{II}, est conforme au modèle proposé par Pauling pour rendre compte de l'entropie résiduelle de la glace à 0°K. On peut remarquer que, dans notre hypothèse, on passe d'une structure désordonnée à une structure partiellement ordonnée, H_I, lorsque la température s'élève.

Or, nous avons déjà noté (27) la forme particulière de la loi de variation de C_p en fonction de T dans l'intervalle de température où peut s'opérer la transition d'une structure à l'autre. Cette particularité avait, également, été notée par Latimer (83) en 1949. La courbe de la figure 20 a été tracée à partir des valeurs expérimentales obtenues par Giauque et Stout (5).

On remarque que, entre B et C, la pente de la courbe de C_p en fonction de T (donc de S en

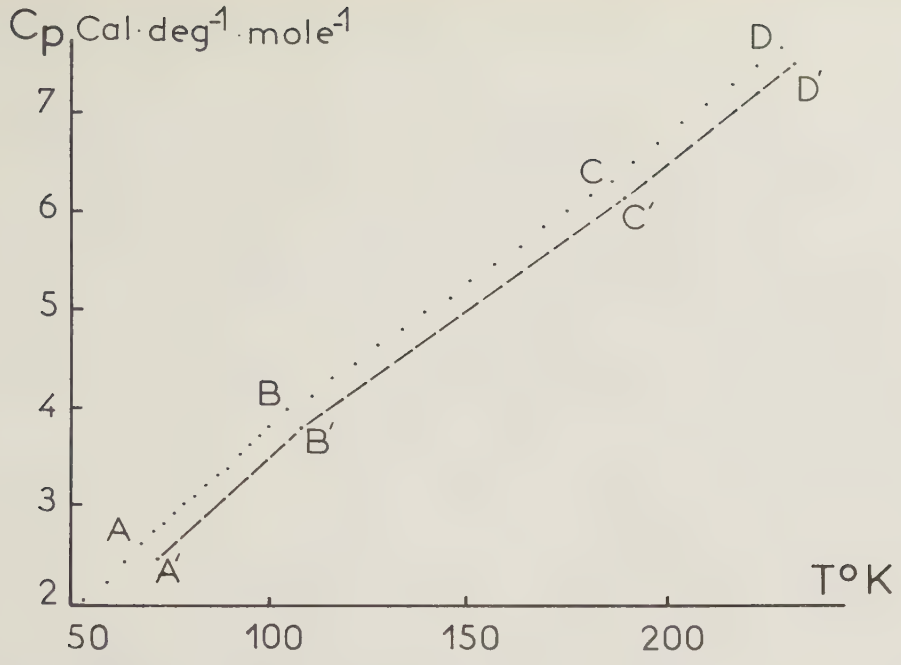

Figure 20 - Chaleur spécifique de la glace d'après les données de Giauque et Stout.
Les valeurs des chaleurs spécifiques données dans le tableau 1 (5) entre 70 et 230°K ont été reportées sur ce graphique. Deux changements de pente semblent perceptibles vers les points B et C. Pour servir de repères, nous avons tracé des droites A' B', B' C', C' D' parallèles à AB, BC, CD et nous avons calculé la pente moyenne qui est de $37,4.10^{-3}$ pour A'B', de $28,8.10^{-3}$ pour B'C' et de $33,6.10^{-3}$ pour C'D'.

fonction de T) est plus faible qu'entre A et B ou qu'au delà de C : on peut admettre que dans cette région l'augmentation d'entropie due à l'augmentation d'agitation thermique est faiblement compensée par une diminution d'entropie due à l'établissement d'un ordre partiel.

L'existence, à priori paradoxale, d'une structure plus ordonnée à température élevée est liée, comme nous l'avons vu précédemment, aux mécanismes de réarrangement différents à haute et basse température.

4 - PROPRIETES DYNAMIQUES DE LA GLACE

Dans le chapitre VII nous avons proposé une certaine disposition relative des feuillets dans un domaine de la structure H_I à partir des résultats de l'étude théorique de la biréfringence : deux feuillets successifs sont reliés par des liaisons de type W (notations du chapitre VII).

Nous voulons montrer ici que cette disposition est liée à la stabilité des domaines.

Si deux feuillets réguliers (fig. 19a) sont reliés par des liaisons de type V (verticales *symétriques* par rapport au plan yOz) toutes les molécules d'eau sont alors symétriques par rapport au plan yOz. Or, nous avons vu (chap. VI parag. 1) qu'on pouvait caractériser le réseau du point de vue mécanique à l'aide de deux constantes K et G^*, cette dernière étant associée à l'ouverture des angles $[00_2, 00_1]$; avec ce modèle il existe deux mouvements propres (dérivés du mode de vibration E_u^+ doublement dégénéré) dans lesquels deux feuillets successifs vibrent en opposition de phase sans subir de déformation (voir fig. 14 du chap. VI, pour la représentation du mouvement propre de E_u^+).

On vérifie immédiatement que le mouvement propre de ce type, dirigé suivant l'axe des x, a une fréquence nulle puisqu'il ne s'exerce aucune force de rappel par les liaisons pour des petits mouvements harmoniques (toutes les variations de longueur ou d'ouverture d'angle "actives" sont des grandeurs du second ordre par rapport au déplacement dx). Une telle structure ne peut être stable ; la structure totalement ordonnée, ne comportant que des liaisons S et A dans les feuillets, des liaisons V entre feuillets, est donc éliminée pour des raisons de stabilité mécanique. Les liaisons entre les feuillets doivent donc bien être du type W conformément au modèle H_I.

5 - ENERGIE DE LIAISON DANS LA GLACE - ETUDES DE PITZER ET POLISSAR

La connaissance précise de l'énergie potentielle associée aux diverses configurations de la glace serait précieuse pour traiter les problèmes de stabilité : domaines de stabilité des structures (hexagonale, cubique, amorphe), points de Curie etc. Les différents calculs faits à ce sujet ne permettent guère, actuellement, de résoudre ces problèmes (référence générale : Hydrogen Bonding (84)).

De nombreux auteurs se réfèrent cependant aux études de Bjerrum et Pitzer et Polissar (85). Les résultats de ces études sont en contradiction avec les modèles proposés au chapitre VII ; c'est pourquoi nous donnons, ci-dessous, une brève analyse de l'étude de Pitzer et Polissar.

Pitzer et Polissar distinguent deux types de liaisons verticales *"oblique mirror"* et *"inverse mirror"* suivant la position des deux tétraèdres représentant les molécules d'eau (schéma de Bjerrum) par rapport au plan de symétrie (fig. 21). De même, ils distinguent deux types de liaisons obliques *"inverse center"* et *"oblique center"* suivant la position des deux tétraèdres par rapport au centre de symétrie.

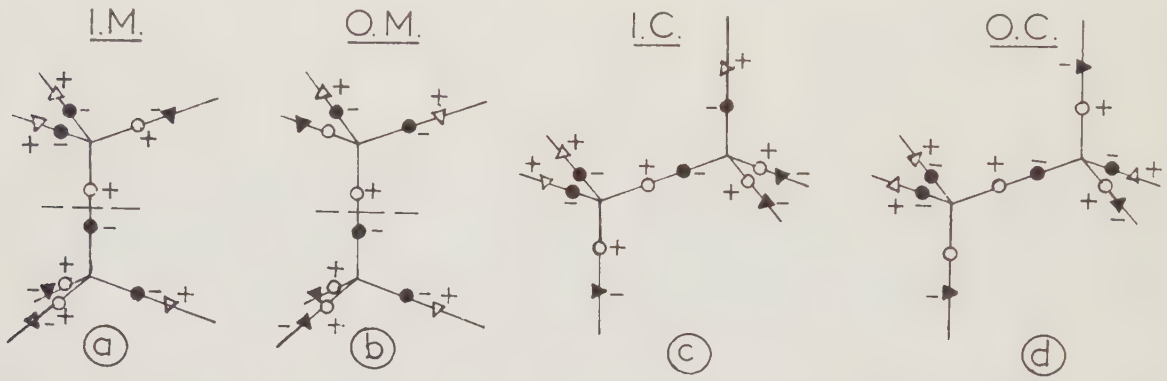

Figure 21 - Disposition des charges représentant la molécule d'eau (modèle de Bjerrum) dans les quatre types de liaison.
- Le calcul de Bjerrum fait intervenir les seules charges notées ● et ○
- Le calcul de Pitzer et Polissar fait intervenir, en outre, les charges notées △+ et ▲-
  a) inverse mirror
  b) oblique mirror
  c) inverse center
  d) oblique center.

L'énergie des liaisons a été calculée par Bjerrum en considérant les actions électriques mutuelles des charges notées O+ et ●- sur la figure 21 et par Pitzer et Polissar en tenant compte, en outre, des charges notées △+ et ▲-.

Les différences d'énergie entre les types de liaisons sont données dans le tableau 1 extrait de l'article de Pitzer et Polissar

Tableau 1

Différence d'énergie entre les liaisons

	Bjerrum	Pitzer et Polissar
Obl. mirror - Inv. mirror	$7,48.10^{-14}$ erg	$1,67.10^{-14}$ erg
Inv. center - Obl. center	$6,75.10^{-14}$ erg	$0,95.10^{-14}$ erg

De ces calculs, Pitzer et Polissar déduisent l'existence, à basse température, d'un état ordonné, comportant les seules liaisons *oblique mirror* et *inverse center*.

En traduisant ces résultats dans nos propres conventions, *oblique mirror* représente les liaisons W et *inverse mirror*, les liaisons V ; dans la structure H_1, toutes les liaisons S et A sont de type *inverse center*. Il semble donc que *toutes les liaisons* dans le modèle H_1 soient associées à l'énergie la plus élevée ce qui en ferait les liaisons les moins stables. Notre modèle serait, là, en complet désaccord avec les résultats de Pitzer et Polissar.

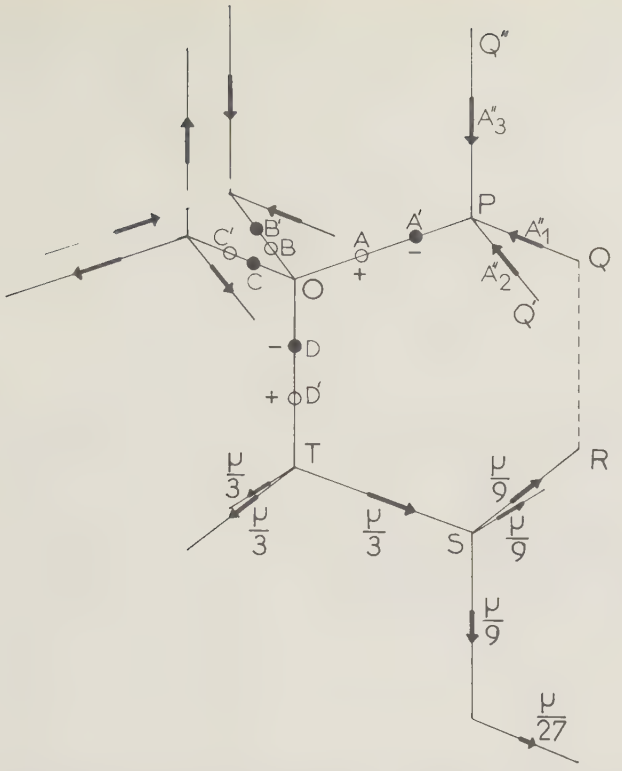

Figure 22 - Entourage moyen d'une molécule centrée en *0* dans la superposition des portions du réseau.

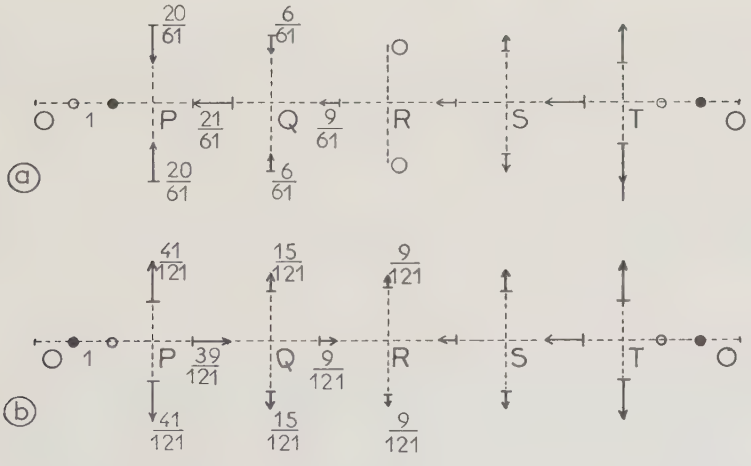

Figure 23 - Modèle schématique d'une chaine "moyenne" de molécules d'eau (voir explications dans le texte)

a) Chaîne avec deux dipoles de même sens aux deux extrêmités.

b) Chaîne avec deux dipoles de sens opposés aux deux extrémités. (les lettres O P Q R S T correspondent au circuit de la figure 21).

On voit qu'on ne peut admettre que les liaisons 2èmes, 3èmes etc. voisines des liaisons associées à 0 portent des vecteurs strictement égaux à $\frac{\mu}{3}$, $\frac{\mu}{9}$ etc. Nous noterons que c'est presque vrai pour les liaisons 2èmes voisines et que, pour les autres le module du vecteur associé à la liaison décroit à peu près comme 3^{-n}. Ainsi, nous pourrons faire intervenir *une petite portion du réseau* pour caractériser, avec une bonne approximation, l'entourage moyen de la molécule.

Nous considérons l'énergie d'interaction W_1 des charges A, B, C, D, avec, respectivement, A' B' C' D' (fig. 22) ; l'énergie W_2 correspondant à l'action des charges B' C' D' sur A (et idem

Nous pensons que le calcul de ces énergies de liaison n'est pas satisfaisant pour deux raisons :

1) les résultats de Bjerrum et Pitzer et Polissar ne sont pas concordants et l'on peut trouver des résultats encore différents en tenant compte d'autres charges.

Nous avons calculé l'énergie totale d'interaction des systèmes de charges de la figure 1. Dans l'ordre des liaisons *im*, *om*, *ic*, *oc*, les énergies sont :

$$(-74 - 1{,}74)\ 10^{-14}\ \text{erg}$$
$$(-74 - 0{,}07)\ 10^{-14}\ \text{erg}$$
$$(-74 + 0{,}03)\ 10^{-14}\ \text{erg}$$
$$(-74 - 0{,}93)\ 10^{-14}\ \text{erg}$$

Or, à partir d'un modèle plus précis nous trouvons, d'autre part (parag. 6) une valeur de -53.10^{-14} erg pour l'énergie de liaison. Il est donc illusoire de tenir compte de différences de l'ordre de 10^{-14} erg lorsque des calculs utilisant le même schéma initial (schéma de Bjerrum) aboutissent à des résultats différents de 20.10^{-14} *erg*.

2) Lorsqu'on considère une configuration ordonnée, les actions coopératives à grande distance sont très importantes, ce dont le calcul de Pitzer et Polissar ne tient aucun compte.

Dans le paragraphe suivant nous calculons, en conservant le schéma de Bjerrum, l'énergie de liaison pour la configuration H_{II}, en tenant plus complètement compte des interactions possibles.

6 - CALCUL DE L'ENERGIE DE LIAISON DANS LA STRUCTURE H_{II}

Nous nous proposons d'étudier l'action des quatre charges associées à une molécule sur *l'ensemble du réseau* qui l'entoure en supposant l'orientation des molécules d'eau entièrement aléatoire (structure H_{II}). Pour cela, nous imaginons que nous superposons un grand nombre de molécules de même orientation, chacune avec la portion de réseau qui l'entoure ; à la superposition de ces molécules nous associons une molécule *moyenne* (qui a même orientation que les molécules choisies) ainsi que la moyenne des portions de réseau associé qui sera, dans notre étude, l'image de l'entourage moyen de la molécule.

La molécule centrée en O étudiée est représentée par un ensemble de quatre charges (fig.22) et le réseau est assimilé, du point de vue électrique, à un ensemble de couples de charges + q et - q situées sur les liaisons. Il nous sera commode de remplacer ces couples par des dipoles de moment $\mu = qr = 0{,}64.10^{-18}$ ues. Si le réseau ne comporte pas de défauts, on voit que, par rapport à un sommet du réseau, deux dipôles sont rentrants et deux dipoles sont sortants.

Dans la superposition des portions de réseau, on superposera les dipôles et l'on considèrera la moyenne de leur somme vectorielle puisque les effets produits sont algébriquement additifs. La figure 22 représente ainsi l'entourage moyen d'une molécule centrée en O.

On vérifie facilement que si l'on admet que toutes les positions d'une molécule d'eau, en P, par exemple, sont équiprobables (positions cohérentes avec celle de la molécule O conformément à la règle de Bernal et Fowler), la valeur des moments des dipôles moyens portés par P Q, P Q' et P Q'' est $\mu/3$, avec la direction indiquée. Ce résultat n'est pas exact si l'on tient compte des modifications dans les lois de probabilité de répartition dues à l'existence de circuits fermés (par exemple OPQRST). Il est difficile de tenir compte de tous ces circuits qui imposent de nouvelles relations entre les valeurs moyennes des moments.

Montrons que les valeurs moyennes sont peu modifiées jusqu'aux liaisons deuxièmes voisines (de type PQ). Pour cela, considérons la chaîne OPQRST (fig. 23 a) ou une chaine du même type où les dipôles portés par TO et OP sont opposés sur la chaine, (fig. 23 b). En supposant ces chaînes isolées et en considérant toutes les répartitions possibles selon les critères de Bernal et Fowler comme également probables, on peut calculer les valeurs moyennes indiquées sur la figure 23.

pour B, C, D) ; l'énergie W_3 d'action de A sur les dipoles A_1'', A_2'', A_3'' (et idem pour B, C, D) et enfin l'énergie W_4 d'action de ces mêmes dipoles sur les charges qui ne leur sont pas associées. Ce dernier calcul est déjà un peu long et on peut renoncer à faire intervenir les dipoles plus lointains dont l'effet est inférieur à 10^{-14} erg.

$$W_1 = -\frac{q^2}{r} = 4(-86.10^{-14}) \text{ erg}$$

$$W_2 = 4\,\frac{q^2}{AB'} = 4(+29.10^{-14}) \text{ erg}$$

$$W_3 = .4\ q\mu\ \frac{\vec{u}_1''\ \overrightarrow{AA}_1''}{(AA_1'')^3} = 4(+6.10^{-14}) \text{ erg} \qquad (3)$$

$$W_4 = 4\ q\mu . 0,04.10^{-16} = 4(-2.10^{-14}) \text{ erg} \qquad (4)$$

$0,04.10^{-16}$ est un facteur géométrique.

L'énergie totale $W = -4,53.10^{-14}$ erg.

Pour N molécules, l'énergie de liaison est $N\frac{W}{2}$ puisque chaque couple de molécules est compté deux fois lorsqu'on associe une énergie W à chaque molécule. A N molécules correspondent 2 N liaisons, donc, à chaque liaison nous pouvons associer l'énergie de liaison $W_L = -53.10^{-14}$ erg. La rupture des liaisons d'une molécule gramme de glace exige :

$$2\ N\ W_L = 6,4.10^{11} \text{ erg} = 15,3 \text{ Kcal/mole.} \qquad (5)$$

(N nombre d'Avogadro).

Cette valeur est nettement supérieure à l'enthalpie de sublimation de la glace, 12,20 Kcal/mole ce qui n'est pas choquant puisqu'on n'a pas fait intervenir d'énergie de répulsion.

Le modèle de Bjerrum nous a permis de calculer une valeur de l'énergie de liaison W_L coulombienne. Par analogie avec le traitement des cristaux ioniques, nous nous proposons d'introduire une énergie de répulsion sous une forme aussi simple que possible et d'en calculer la valeur (cf. la méthode employée par Magat (10) pour l'étude de l'eau). Le choix du modèle de Bjerrum correspond à l'hypothèse de la conservation du moment dipolaire de la molécule d'eau dans la glace ; nous compléterons cette hypothèse en admettant que la valeur du moment se conserve dans des petites vibrations du réseau et plus précisément que la charge q et la distance OA ne varient pas. Dans ce cas si r est la distance AA' et R la distance entre deux oxygènes voisins, dR = dr.

La représentation la plus simple de l'énergie de liaison dans les cristaux ioniques - suffisante pour le calcul approché que nous faisons - est :

$$W = W_L + B\,e^{-\frac{R}{a}} \qquad (6)$$

où W_L est l'énergie coulombienne d'attraction calculée plus haut. Cette énergie est, en première approximation de la forme $W_L = -\frac{A}{r}$. Ainsi l'énergie totale de liaison s'écrit :

$$W = -\frac{A}{r} + B\,e^{-\frac{R}{a}} \qquad (7)$$

A l'équilibre :

$$\frac{\partial W}{\partial R} = 0 = \frac{A}{r^2} - \frac{1}{a}\,B\,e^{-\frac{R}{a}} \qquad (8)$$

$$W = -\frac{A}{r}\left(1 - \frac{a}{r}\right) \qquad (9)$$

Pour calculer la valeur de a, nous pouvons utiliser la valeur de $K = 1,78.10^4$ cgs.

K est évidemment relié à W par la formule :

$$\frac{\partial^2 W}{\partial R^2} = K = -\frac{2A}{r^3} + \frac{I}{a^2} Be^{-\frac{R}{a}} \qquad (10)$$

$$K = \frac{A}{r^3}\left(\frac{r}{a} - 2\right) = |W_L| \frac{1}{r^2}\left(\frac{r}{a} - 2\right) \qquad (11)$$

De cette relation et des valeurs de K, W_L, et r, on tire la valeur de $\frac{r}{a}$:

$\frac{r}{a} = 4$ ce qui permet de déterminer la valeur de l'énergie totale soit :

$$W = -\frac{A}{r}\left(1 - \frac{a}{r}\right) = 0,75\ W_L = -40.10^{-14}\ \text{erg.} \qquad (12)$$

ce qui correspond à une énergie de liaison par mole de 11,5 Kcal, valeur voisine de la valeur expérimentale 12,2 Kcal.

Le modèle de Bjerrum semble donc rendre compte de manière satisfaisante de l'énergie de liaison dans la glace ce qui justifie - en partie - le fréquent emploi que nous en avons fait dans cette étude. Notons qu'il ne peut prétendre représenter de manière générale la liaison hydrogène comme, par exemple, le modèle classique de Lippincott et Schnoeder (60) ou quantique de Sokolov (86).

VII - APPLICATION DE L'ETUDE PRECEDENTE A LA GLACE DE STRUCTURE H_I

Entre 0°K et 273°K, la courbe de chaleur spécifique ne présente aucune discontinuité mais seulement, comme nous l'avons noté, de faibles changements de pente. Entre les glaces de type H_I et H_{II} il n'y a donc pas discontinuité d'énergie de liaison et nous utiliserons les résultats du § 6 pour l'étude de la structure H_I. Mais nous devons maintenant tenir compte des effets coopératifs dus à l'existence d'un ordre partiel.

Pour tenir compte de ces effets, nous remarquons qu'un domaine de H_I se caractérise - du point de vue électrique - par l'existence d'une polarisation P_z le long de l'axe des z. En effet, la projection du moment dipolaire d'une molécule d'eau est toujours dirigée dans le même sens. Elle a pour valeur :

$$m_z = \frac{m}{\sqrt{3}} = 1,08.10^{-18}\ \text{ues.} \qquad (13)$$

Par suite, la polarisation moyenne P_z d'un domaine a pour valeur (N étant le nombre de molécules par cm^3)

$$P_z = N\ m_z = 3,3.10^4\ \text{ues.} \qquad (14)$$

Du point de vue macroscopique, l'entourage d'une molécule dans la structure H_I se compose d'abord du domaine D auquel appartient la molécule, ensuite de l'ensemble des autres domaines. Puisque la glace ne possède pas de propriétés polaires permanentes, le champ créé par les domaines extérieurs au domaine D est nul en moyenne. Par contre, il existe, dans le domaine D, un champ effectif E' dont la grandeur dépend de la forme du domaine et de la position de la molécule dans le domaine.

On peut prendre comme valeur approximative du champ E', la valeur du champ de Lorentz :

$$E' = \frac{4\pi}{3} P_z = 1,4.\ 10^5\ \text{ues}\ (= 4,2.\ 10^7\ \text{volt.}\ cm^{-1}).$$

Ce champ agit principalement sur les liaisons verticales en créant des forces sur D et sur D' (fig. 22) qui tendent à rapprocher ces charges donc à resserrer la liaison d'une quantité dz donnée par la relation

$$K\ dz = -E'q$$

en admettant les hypothèses du paragraphe précédent.

Numériquement on trouve dz = 0,06 Å. Cette valeur est certainement trop élevée puisqu'on a

implicitement admis que les forces appliquées en D et en D' se transmettaient intégralement aux molécules ; or il faut tenir compte, sur un schéma moins grossier, de la déformation des molécules et des nuages électroniques sous l'influence du champ E'.

En tout cas le champ E' agit beaucoup plus faiblement sur les liaisons obliques si bien que dz représente la différence de longueur entre les liaisons obliques et verticales dans la structure H_I. D'après les données de K. Lonsdale (87) il existe effectivement un telle différence de longueur voisine de 0,01 Å à température ordinaire mais non à basse température. L'hypothèse de l'existence des structures H_I et H_{II} peut donc fournir une explication de cette particularité.

CONCLUSIONS

I

Dans l'intention de faire une étude des propriétés optiques de la glace, nous avons mis au point un procédé de fabrication de monocristaux purs ou dopés, qui nous a permis d'obtenir des échantillons cylindriques de 8 cm de diamètre et de 5 cm de hauteur.

Nous avons pu ainsi tailler des parallélépipèdes de grandes dimensions et les utiliser aux mesures de biréfringence, d'une part, de diffusion Raman d'autre part. Nous avons obtenu des spectres de diffusion de bonne qualité et, de façon générale, des résultats expérimentaux qui donnent une base solide aux essais d'interprétation théorique.

II

Pour interpréter la variation anormale de biréfringence de la glace entre 0°C et - 190°C, nous avons proposé un modèle de glace caractérisé par l'existence, dans un monocristal, *de domaines ferroélectriques* , en constante évolution.

Ce modèle nous a paru compatible avec les propriétés électriques de la glace, et susceptible d'expliquer certaines de ses propriétés dans d'autres domaines. Il peut enfin suggérer de nouvelles études sur les propriétés électriques de la glace, études qui doivent permettre de confirmer ou d'infirmer la validité de la théorie proposée.

III

La représentation de la glace par des modèles mécaniques simples nous a permis d'interpréter quelques particularités du spectre Raman et de calculer des valeurs théoriques des constantes élastiques fort proches des valeurs expérimentales. La nécessité d'utiliser *deux modèles* pour le spectre optique, d'une part, et acoustique, d'autre part, nous a paru significative : le rôle des protons pour assurer la cohésion du cristal n'est sans doute pas le même suivant qu'on étudie la propagation des ondes de haute ou basse fréquence dans le réseau de la glace. Des études approfondies du spectre Raman à basse température et des études -négligées jusqu'à présent- des constantes élastiques en fonction de la température nous paraissent, de ce point de vue, dignes d'intérêt.

IV

Il existe, enfin, un lien entre les deux parties de notre étude : les propriétés ferroélectriques des cristaux ont été reliées par Cochran (88), à l'existence de fréquences optiques nulles dans le réseau cristallin. De ce point de vue, on peut noter que le modèle mécanique exploité au chapitre IV fait apparaitre de telles fréquences nulles (E_u^+) dans le réseau de la glace et que l'étude de la biréfringence nous a conduit à décrire un modèle localement ferroélectrique.

BIBLIOGRAPHIE

On se reportera utilement aux mises au point générales suivantes :

Adv. in Physics *7* , N° 26, Avril 1958.
Proc. Roy. Soc. *247*, p 421 à 538, Octobre 1958.

(1) BERNAL J.D. - Proc. Roy. Soc. *247* , 421, 1958.

(2) BARNES W.H. - Proc. Roy. Soc. A *125* , 670, 1929.

(3) BERNAL J.D. et FOWLER R.H - J. Chem. Phys. *1* , 515, 1933.

(4) PAULING L. - J. Am. Chem. Soc. *57* , 2680, 1935.

(5) GIAUQUE W.F. et STOUT J.W. - J. Am. Chem. Soc. *58* , 1144, 1936.

(6) GIAUQUE W.F. et ASHLEY - Phys. Rev. *43* , 81, 1933.

(7) GORDON H. - J. Chem. Phys. *2* , 65, 1934.

(8) BLACKMAN M. et LISGARTEN N.D. - Adv. in Physics, *7*, 188, 1958.

(9) DOWELL L.G. et RINFRET A.P. - Nature *188*, 1144, 1960.

(10) MAGAT M. - Ann. Physique *6*, 108, 1936.

(11) BAUER E. et MAGAT M. - Journ. de Phys. et Radium *9*, 319, 1936.

(12) HYDROGEN BONDING - Pergamon Press, 1959.

(13) BJERRUM N. - Dan. Mat. Fys. Medd. *27* , 1, 1951.

(14) PENNY A. - Proc. Camb. Phil. Soc. *44* , 423, 1948.

(15) FORSLIND E. - Tryckeri Aktiebologet Thule, Stockholm, 1954.

(16) MILLER R.L. - Univ. Microfilms n° 9831, Ann Arbor Michigan, 1954.

(17) KYOGOKU Y. - J. Chem. Soc. Japan. Pure. Chem. Sec. *81* , 1648, 1960.

(18) STEPHENS R.W.B. - Adv. in Physics 7, 226, 1958.

(19) CARTWRIGHT C.H. - Nature, *136* , 181, 1935.

(20) KNESER H.O. MAGUN S. et ZIEGLER G. - Naturwiss. *42* , 437, 1955.

(21) BASS - Zeits. für Physik *153*, 16, 1958.

(22) BLOEMBERGEN N., PURCELL E.M., POUND R.V. - Phys. Rev. *73* , 679, 1948.

(23) KUME K. - Journ. Phys. Soc. Jap. *15*, 1493, 1960.

(24) ZAJAC A. - J. Chem. Phys. *29* , 1324, 1958.

(25) JACCARD - Helv. Phys. Acta *32* , 89, 1959.

(26) LONG D.A. - Proc. Roy. Soc. *217* , 203, 1953.

(27) HOTELLIER M.N. et KAHANE A. - C.R. Acad. Sc. Paris *254*, 246, 1962.

(28) STEINEMANN A. et GRÄNICHER H. - Helv. Phys. Acta *30* , 553, 1958.

(29) BOUTTIER L. - Mem. Serv. Ch. Etat *XLI*, 79, 1956 - 7.

(30) MARCHAND - Thèse, Paris, 1957.
(31) HOTELLIER M.N. - Diplôme d'Et. Sup. Paris 1961.
(32) ZAREMBOVITCH A. - Communication privée.
(33) OCKMAN N. - Advances in Physics *7*, 199, 1958.
(34) HORNIG C., WHITE H.F., REDING F.P. - Spectroch. Acta *12*, 338, 1958.
(35) GIGUERE P.A. et HARVEY K.B. - J. Mol. Spectroscopy *3*, 36, 1959.
(36) HAAS C. et HORNIG D.F. - J. Chem. Phys. *32* , 1763, 1960.
(37) MATHIEU J.P. - Journ. Chim. Phys. *50* , C 79, 1953.
(38) MAISCH W.G. - Univ. Microfilm n° 19533, Ann. Arbor. Michigan, 1951.
(39) VAL'KOV et MALENKOVA - Opt. i Spectroscopia *1* , 881, 1956.
(40) OCKMAN N. - Univ. Microfilm n° 58-1444 Ann Arbor Michigan, 1957.
(41) WHITE H.F. - Thesis, Brown University, 1952.
(42) KAHANE A. - C.R. Acad. Sc. Paris *250*, 500 1960.
(43) MATHIEU J.P. - Spectre de vibration et symétrie, Hermann Paris, 1945.
(44) CHAPELLE J.P. - Bul. Soc. Miner. *73*, 511, 1950.
(45) WILSON B., DECIUS J.C., CROSS P. - Molecular Vibrations, Mc Graw-Hill (1955).
(46) BORN M. et BEGBIE G.H. - Proc. Roy. Soc. A *188*, 179, 1947.
(47) HEARMON R.F.S. - Rev. Mod. Phys. *18* , 409, 1946.
(48) NORTHWOOD T.D. - Communication privée à A. Penny.
(49) VOIGT W. - Lehrbuch der Kristallphysik, Tebner, Leipsig, 1910.
(50) JONA F. et SCHERRER P. - Helv. Phys. Acta *25*, 35, 1951.
(51) GIGUERE P.A. - Journ. Phys. and Chem. of Solids *11*, 249, 1959.
(52) GRÄNICHER H. - Helv. Phys. Acta *29*, 212, 1956.
(53) BLACKMAN M. - Handbuch der Physiks, *VII/I* , 325, 1955.
(54) KAHANE A. - Comptes Rendus *252*, 678, 1961.
(55) FLUBACHER P., LEADBETTER A.J. et MORRISON J.A. - J. Chem. Phys. *33*; 1751, 1960.
(56) ANDERSON O.L. - cité par FLUBACHER sans référence de publication.
(57) BASS R., ROSSBERG D. et ZIEGLER G. - Z. Für Physik *149*, 199, 1957.
(58) COUTURE L. et MATHIEU J.P. - C.R. Acad. Sc. Paris, *236* , 226, 1953.
(59) PAULING - Nature of Chemical Bond, Cornell. Univ. Press. 1960.
(60) LIPPINCOTT E.R. et SCHROEDER R. - J. Chem. Phys. *23* , 1099, 1955.
(61) SOMORJAÏ R.L et HORNIG D.F. - J. Chem. Phys. *36* , 1980, 1962.
(62) BRAGG W.L. - Proc. Roy. Soc. *105*, 370, 1924.
(63) TESSMAN J.R., KAHN A.H. et SCHOCKLEY W. - Phys. Rev. *92* , 890, 1953.
(64) KITTEL C. - Introduction to Solid State Physics, 166, John Wiley et Sons, 1956.
(65) CHIDAMBARAN R. - J. Chem. Phys. *36* , 2361, 1962.
(66) RUNDLE R.E. - J. Chem. Phys. *21* , 1311, 1953
" " " *22* , 344, 1954
J. Phys. Chem. *59* , 680, 1955
(67) ADAMS J.M. - Proc. Roy. Soc. *A 128* , 588, 1930.
(68) MASON B.J. - Adv. in Phys. *7* , 240, 1958.
(69) NAKAYA U. - "Snow Crystals Natural and Artificial" Harward Univ. Press, Cambridge, 1954

(70) CAMPBELL E.S. - J. Chem. Phys. *20* , 1413, 1952.

(71) ROSSMANN F. - Experientia *6*, 182, 1950.

(72) MASON J. et OWSTON P.J. - Phil. Mag. *43* , 911, 1952.

(73) STEINEMANN S. - Experientia *9*, 135, 1953.

(74) ROSSBERG D. et MAGUN S. - Naturwiss, *44* , 58, 1957.

(75) OWSTON P.J. - Adv. in Physics *7* , 172, 1928.

(76) KITTEL C. - Introduction to Solid State Physics, *183* , John Wiley et Sons, 1956.

(77) MUELLER H. - Phys. Rev. *47* , 187, 1935.

(78) Phys. Rev. *57* , 829, 1939.

(79) Phys. Rev. *58* , 565, 1940.

(80) ZAROMB S. - J. Chem. Phys. *25* , 350, 1956.

(81) ONSAGER L. et DUPUIS M. - Rendiconti SIF X Corso 294, Bologna 1960.

(82) AUTY R.P. et COLE R.H. - J. Chem. Phys. *20* , 1313, 1952.

(83) LATIMER - Chem. Rev. *44* , 59, 1949.

(84) HYDROGEN BONDING - Pergamon Press, 1959.

(85) PITZER K.S. et POLISSAR J. - J. Phys. Chem. *60*, 1140, 1956.

(86) SOKOLOV N.D. - Journ. Eksper. i Teoretic. Fiz. *23* , 404, 1952.

(87) LONSDALE K. - Proc. Roy. Soc. *247* , p. 426 tab. 3, 1958.

(88) COCHRAN - Adv. in Phys. *10* , 401, 1961.
9 , 387, 1960.

TABLE DES MATIÈRES

		Pages
CHAPITRE I	- Introduction	5
CHAPITRE II	- Dispositifs expérimentaux réalisés pour nos études de la glace	9
CHAPITRE III	- Etude expérimentale du spectre Raman de la glace en fonction de la température Polarisation des raies et des bandes principales	15
CHAPITRE IV	- Etude théorique de la polarisation des raies du spectre Raman de la glace	21
CHAPITRE V	- Calcul des constantes élastiques de la glace à partir d'un modèle dynamique simple du réseau	33
CHAPITRE VI	- Discussion des modèles dynamiques	47
CHAPITRE VII	- Variation anormale de la biréfringence de la glace en fonction de la température	57
CHAPITRE VIII	- Etude de certaines propriétés de la glace en liaison avec les modèles H_I et H_{II} proposés pour représenter la structure de la glace à haute et basse température	71
CONCLUSIONS		81
BIBLIOGRAPHIE		83

IMP. LOUIS-JEAN – GAP

Dépôt légal n° 212 – 1962

ERRATUM

p. 67 ligne 5 lire : valeur raisonnable $\alpha_o = 0,9.10^{-24}$ cgs

formules (43) lire : $\varepsilon_a = \text{----------} = 0,75\ \alpha_H$

$\varepsilon_b = \text{----------} = 4,5\ \alpha_H$

$\varepsilon_c = \text{----------} = -5,25\ \alpha_H$

ligne 18 lire : Nous prendrons ici $\varepsilon_a = \frac{3}{4}\ \alpha_H$

formule (44) lire : $\Delta^2 n = 1,5.10^{-5}\left(2\ \frac{y}{N} - 3\ \frac{x}{N}\right)$

p. 68 ligne 24 lire : - pour la structure H_I : $\Delta^2 n = 1,5.10^{-5}.2$

ligne 25 lire : - pour la structure H_{II} : $\Delta^2 n = 1,5.10^{-5}.\left(\frac{4}{3} - 2\right)$

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"ONDES DE POLARISATION DANS LES CRISTAUX".

Vu et approuvé :
Paris, le 8 Novembre 1962
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu
et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie
de Paris,
Jean ROCHE